

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد السادس بن يحيى
كلية العلوم الطبيعية والحياة
المكتبة
عدد: 1932

Université de Jijel

Faculté des Sciences Exactes et des

Sciences de la Nature et de la Vie

Département de Biologie Animale et Végétale



جامعة جيجل

كلية العلوم الدقيقة

و علوم الطبيعة و الحياة

قسم البيولوجيا الحيوانية و النباتية

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme : Master Académique

Option : Phytopharmacie et Gestion des agro-systèmes

Thème

*Recherche des polluants organiques persistants
dans les sols agricoles : cas de pesticides
organochlorés*

Membres de Jury:

- ❖ Président : M_r Younssi S.
- ❖ Examinatrice : M^{elle} Habila S.
- ❖ Encadreur : M^m Roula M.

Présenté par :

- ❖ Boukercha Souâd
- ❖ Benchaabane Wahiba

Session: Juin 2012

Numéro d'ordre: /

Remerciements

Louange Allah, le tout puissant, qui a permis à ce travail de voir le jour.

Nous tenons à remercier chaleureusement et respectivement, notre encadreur

M^{me} Roula

Non seulement pour son aide et orientations tout au long de notre travail, mais aussi pour son esprit d'encadrement et sa volonté.

Notre témoignage le plus ardent et nos sincères remerciements vont également aux membres de jury:

Mr Younssi et M^{lle} Habila

Nos vifs remerciements vont à tous les enseignants qui nous ont suivis durant nos 5 ans d'études.

A tous nos collègues de la promotion 2012

Enfin, nous adressons nos remerciements à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Nous ne serions bien sur jamais arrivés la sans l'aide et le soutien de nos familles.

Merci à nos parents pour avoir toujours cru à nous, merci de nous mon soutenue dans cette voie

merci de votre présence, de vos encouragements, de vos conseils, de vos attentions constantes. Merci pour tous, nous espérons pouvoir vous rendre le bonheur que vous nous avez apportez.

Souâd et Hiba





DEDICACE

*Tout d'abord louage à Allah qui grâce à son
aide nous a*

permis d'élaborer ce modeste travail.

A mes chers parents.

*A mes frères : Sofiane, Nabil, Hichem, Faris,
Mohammed*

A mes sœurs: Nouara, Nabila

A ma cousine Amina

pour leurs précieux soutien moral.

*A ceux qui ne sont pas dans les lignes mais
toujours présents dans le cœur*

*Quant à notre encadreur pour sa patience et
son aide, on lui dit merci.*

*A tous ceux qui nous ont aidées de près ou de
loin.*

*A tous mes chères amies, Halima, Amina,
Aïda, Nihad, Rima, Amel, Ibtissem, Madiha,*

Ziheb, Luiza, Ahlem, Hadia

A tous les collègues de la filière

Souad

Sommaire

Liste des abréviations.....	i
Liste des tableaux.....	iii
Liste des figures.....	iv
Introduction.....	01

Première partie : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Le sol

I-1 Définition	02
I-2 Formation du sol	02
I-3 Profil pédologique	02
I-4 Organisation du sol.....	03
I-5 Constituants du sol	04
I-6 Les propriétés du sol.....	04
I-6-1 Propriétés physiques du sol	04
I-6-1-1 Texture du sol ou granulométrie	04
I-6-1-2 Structure du sol	05
I-6-1-3 La porosité	05
I-6-2 Propriétés chimiques du sol	06
I-6-2-1 Le potentiel hydrogène (pH)	06
I-6-2-2 Capacité d'échange cationique (CEC).....	06

Chapitre II : Pollution du sol

II-1 Généralité sur la pollution des sols.....	07
II-1-1 Définition de la pollution	07
II-1-2 Formes de pollution	07
II-1-2-1 Les pollutions ponctuelles.....	07

II-1-2-2 Les pollutions diffuses	07
II-1-3 Les micropolluants des sols.....	07
II-1-3-1 Micropolluants inorganiques.....	07
II-1-3-2 Micropolluants organiques.....	08
II- 2 Les pops dans les sols	08
II-2-1 Généralités sur les polluants organiques persistants	08
II-2-1-1 Définition.....	08
II-2-1-2 Source de production des POPs.....	09
II-2-2 Les caractéristiques des polluants organiques persistants.....	09
II-2-2-1 La persistance.....	09
II-2-2-2 La toxicité	10
II-2-2-3 La bioaccumulation	10
II-2-2-4 Transfert à longue distance	10
II-2-3 Les différentes catégories des POPs	11
II-2-3-1 Sous produits involontaires des processus industriels et de combustion (HAP, PCDD et PCDF).....	11
II-2-3-1-1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs).....	11
II-2-3-1-2 Dioxines et furanes	12
II-2-3-2 Les produits industriels	12
II- 2-3-2-1 Les polychlorobiphényles (PCBs).....	12
II-2-3-3 Les produits de synthèse	13
II-2-3-3-1 Les pesticides organochlorées.....	13

Chapitre III : Devenir et impact des POPs

III-1 Paramètres qui influencent la migration des POPs	16
III-1-1 La matière organique	16
III-1-2 Le type de sol	16
III-1-3 Le pH	16
III-2 Devenir des pops dans le sol.....	17
III-2-1 La rétention des POPs.....	17
III-2-1-1 Phénomènes d'adsorption/désorption	17
III-2-1-2 Volatilisation	17
III-2-2 La dégradation	17

III-2-2-1 Dégradation abiotique	18
III-2-2-2 Dégradation biotique	18
III-3 Impact des polluants organiques persistants.....	18
III-3-1 Impacts des POPs sur l'environnement	19
III-3-2 Impact sur la santé humaine	19
III-4 Les réglementations.....	20

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre IV : Matériel et Méthodes

IV-1 Présentation de la zone d'étude.....	22
IV-1-1 La situation géographique.....	22
IV-1-2 Etude climatique.....	23
IV-1-2-1 La température	23
IV-1-2-2 La pluviométrie.....	24
IV-1-2-3 Synthèse bioclimatique.....	25
IV-1-3 La géologie.....	25
IV-1-4 Hydrologie	25
IV-1-5 Activités agricoles et industrielles	25
IV-1-6 Enquête	26
IV-2 Méthodes expérimentales.....	27
IV-2-1 Prélèvement et préparation des échantillons.....	27
IV-2-2 Analyse physico-chimique.....	27
IV-2-2-1 La granulométrie	28
IV-2-2-2 Le pH.....	28
IV-2-2-3 La matière organique.....	28
IV-2-2-4 La capacité d'échange cationique.....	29
IV-2-2-5 Le calcaire total.....	30
IV-2-3 Analyses statistiques	30
IV-2-4 Analyse multirésiduaire des pesticides organochlorés par CPG-SM.....	30
IV-2-4-1 Protocole d'extraction des pesticides organochlorés.....	31
IV-2-4-1-1 Matériel et produits utilisés.....	31
IV-2-4-1-2 L'extraction des pesticides organochlorés.....	31
IV-2-4-1-3 Purification des pesticides organochlorés	31
IV-2-4-2 Analyse des pesticides organochlorés par CPG/SM.....	32

IV-2-4-2-1 Principe de fonctionnement de CPG/SM.....	32
IV-2-4-2-2 L'identification des pesticides.....	33

Chapitre V : Résultats et interprétation

V- 1 Résultats des analyses physico-chimiques du sol.....	34
V-1-1 La granulométrie.....	34
V-1-2 Le Ph.....	35
V-1-3 La matière organique.....	37
V-1-4 La capacité d'échange cationique.....	39
V-1-5 Le calcaire totale.....	40
V-2 Résultat de l'analyse qualitative par CPG/SM	42

Chapitre VI : Discussion

VI-1 Les paramètres physico-chimiques du sol.....	45
VI-1-1 La granulométrie.....	45
VI-1-2 Le pH.....	45
VI-1-3 La matière organique.....	45
VI-1- 4 La capacité d'échange cationique.....	46
VI-1-5 Le calcaire totale.....	46
VI-2 Analyses multirésiduelles des pesticides organochlorés	46

Conclusion	49
-------------------	----

Références bibliographiques	50
------------------------------------	----

Annexes	
----------------	--

Liste des abréviations,

Liste des tableaux et

Liste des figures

Liste des abréviations

AFNOR : Association de Normes Françaises.

ANOVA : Test statistique de comparaison de variances multiples.

ANRH : Agence National des Ressources Hydrauliques.

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières .

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse .

CEC : Capacité d'échange Cationique.

CO : Carbone Organique.

DDT : Dichloro¹⁴diphényltrichloroéthane.

DDD : 1,1-dichloro-2,2-bis-(4-chlorophényl) éthane.

DDE : 1,1-bis-(chlorophényl)-2,2-dichloroéthane.

DJA : Dose Journalière Admissible.

DL50 : Dose Létale 50%.

DSA : Direction des services agricoles.

DSE : Dose sans effet.

DT 50 : Temps de demie vie

EPA : Environmental Protection Agency of the United-States (Agence de Protection de l'Environnement, USA).

FAO : Food and Agriculture Organization.

HCB : Hexachlorobenzène.

HCH : Hexachlorocyclohexane.

HPLC : chromatographie en phase liquide haute performance.

ISO : Organisation Internationale de Standards.

MO : Matière organique.

MS : Spectrométrie de masse.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

ONM : Office National de Métrologie.

PCB : Polychlorobiphényle.

PCDD : PolyChloroDibenzo-para-Dioxines.

PCDF : PolyChloroDibenzoFuranes.

PNUD : Programme des Nation Unie Pour le Développement.

POC : Pesticides Organochlorés.

POPs : Polluants Organiques Persistants.

RP : Résidus des pesticides.

Liste des figures

Figure 1 : Triangle des textures (d'après Jamagne, 1967).....	07
Figure 02 : structure générale des PCDD et PCDF Source : (Rychen et al. 2005).....	12
Figure 03 : structure générale des PCBs Source : (Rychen et al. 2005).....	13
Figure 04 : Situation géographique des sites étudiés.....	22
Figure 05 : Photos de site de prélèvement d'Achouat et de Nil.....	23
Figure 06 : Diagramme Ombro-thermique de Gaussen de la période (1999-2011).....	25
Figure 07 : L'appareil de CPG (Université de Jijel, 2012).....	33
Figure 08 : variation de pourcentage des fractions granulométriques du sol d'Achouat.....	34
Figure 09 : variation de pourcentages des fractions granulométriques du sol de Nil.....	35
Figure 10 : Distribution spatiale des valeurs moyennes de pH de sol (Achouat).....	36
Figure 11 : Distribution spatiale des valeurs moyennes de pH de sol (Nil).....	37
Figure 12 : Distribution spatiale de la matière organique.....	38
Figure 13 : variation stationnelles de matière organique.....	39
Figure 14 : variation spatiale de la capacité d'échange cationique.....	40
Figure 15 : Distribution spatiale de la capacité d'échange cationique.....	40
Figure 16 : Les valeurs de calcaire total.....	41
Figure 17 : Distribution spatiale du calcaire total.....	42

Introduction

Introduction

Les produits chimiques, dont les pesticides, sont devenus indispensables dans beaucoup d'activités économiques et sont de plus en plus utilisés dans les secteurs de l'industrie, de l'agriculture et de la consommation de toutes les sociétés. .. Parmi les substances chimiques à risques, les polluants organiques persistants, connus par leur acronyme POPs, sont des composés organiques qui, à des degrés divers, résistent aux processus de dégradations biologique et chimique. Parmi les POP figurent des pesticides organochlorés (ex lindane), des produits industriels (ex PCB) ou des molécules émises non intentionnellement, par exemple lors de combustion de matière organique (ex dioxines).

Suite aux préoccupations sur leur persistance, leur toxicité et leur potentiel de bioaccumulation, l'usage des POPs a été banni ou strictement réglementé par la convention de Stockholm mai 2001. (**Hamada ,2007**)

Dans les années 40 et dans le cadre de la lutte contre les insectes nuisibles aux cultures et à la santé publique, il y a eu utilisation massive de pesticides organochlorés. Ceci a certainement entraîné une contamination de l'environnement et des impacts sur la santé des êtres vivants.

Le premier signal d'alarme concernant les effets nocifs dues aux pesticides précisément les organochlorés a été émis par **CARLSON Rachel** de son ouvrage « **Silent Spring** ». (**ADS, 2005**)

De nombreuses recherches ont mis en évidence la contamination des divers compartiments environnementaux. Le sol étant un réservoir de toute sorte de micropolluants, nous nous sommes intéressés à l'évaluation du risque de contamination des sols agricoles en ciblant les pesticides organochlorés dans notre travail qui inclus deux parties :

Une première partie relative à une synthèse bibliographique sur la pollution des sols par les POPs.

Une partie expérimentale comprenant d'abord un travail sur le terrain pour faire les prélèvements de sol au sein de deux sites agricoles suivi d'une étape analytique. Notre étude expérimentale comprend une préalable analyse physico-chimiques des échantillons des sols prélevés suivi de l'analyse multirésiduaire des résidus de pesticides organochlorés. pour cela nous avons utilisés la CPG-SM afin de détecter une éventuelle pollution par ces micropolluants persistants

Première partie

*Synthèse
bibliographique*

Chapitre I

Le sol

I -1 Définition :

- En pédologie le sol est défini comme étant la formation naturelle de surface, à structure meuble et d'épaisseur variable, résultant de la transformation de la roche mère sous-jacente sous l'influence de divers processus, physiques, chimiques et biologiques, au contact de l'atmosphère et des êtres vivants. (**Duchaufour, 2001**)
- En écologie, « Le sol est un véritable écotone, comme toutes les zones de contact entre deux systèmes, il recèle à la fois des constituants et propriétés des deux systèmes voisins (ici la biocénose aérienne et la roche sous-jacente) et d'autres typiques transition c'est-à-dire de lui-même. (**Gobat et al, 2003**)

I-2 Formation du sol :

La formation du sol, se subdivise en trois phases à la fois simultanées, allant de la roche brute à un système équilibré (**Gobat et al. 2003**)

- La première phase est la phase d'altération de la roche mère par altération chimique et désagrégation physique, avec ou sans modification minéralogique, et qui aboutit à la subdivision en différentes classes granulométriques (texture du sol) de la matrice minérale.
- La seconde phase est l'enrichissement (ou incorporation) en matières organiques du sol après la colonisation par la végétation, la macrofaune et les microorganismes. Cette phase engendre une altération biochimique de la phase minérale. Le sol se structure par l'apparition d'une couche superficielle organique, la litière et l'interaction entre les phases minérales et organiques (formation du complexe argilo-humique).
- La troisième phase est le transfert de matière minérale et/ou organique dans le sol qui permet la mise en place de couches différenciées horizontales : les horizons du sol. (**Hubert, 2009**)

En définitive, les sols résultent de l'action conjuguée et complexe des facteurs abiotiques et biotiques, qui conduit à l'élaboration d'un mélange intime de matières minérales et organiques (**Robert, 1996**).

I-3 Profil pédologique :

Les horizons s'organisent sous la forme de couches généralement horizontales et superposées. Ils ont une extension verticale de l'ordre du cm au m.

L'horizon est l'unité morphologique de référence pour la description du sol sur le terrain. L'organisation des horizons permet de classer un sol en le rattachant à un référentiel ou à une taxonomie. Les horizons sont le résultat de la pédogénèse et selon leurs caractéristiques, ils

peuvent être répartis en quatre grands ensembles de la surface vers la profondeur du sol (Hubert, 2009)

- Horizon O : c'est l'horizon organique ou humus dans lequel les débris végétaux s'accumulent à la surface du sol
- Horizon A : horizon contenant à la fois de la matière organique et de la matière minérale.
- Horizon B : c'est un horizon enrichi en divers constituants (argile, fer matière organique, carbonate de calcium).
- Horizon E : horizon d'altération de roche mère. (Duchaufour, 1995)

I-4 Organisation du sol

Les sols sont constitués de trois phases, solide, liquide, gazeuse dont la proportion sont variables en fonction, notamment, de l'état hydrique des sols et des contraintes mécaniques qu'ils subissent.

- La phase solide :

Elle est constituée par des minéraux et des matières organiques en proportions variables. La nature des minéraux du sol est déterminée à la fois par la roche mère sur laquelle ils se sont formés et par les processus de pédogénèse. Les matières organiques proviennent principalement des résidus de la flore et la faune qui subissent diverses transformations physiques et chimiques. (Calvet, 2003)

- La phase liquide :

Elle contient très nombreuses substances dissoutes organiques et inorganiques, ionisés et non ionisés dont la nature et la concentration dépendent de plusieurs phénomènes. (Sposito, 1989)

L'état liquide de l'eau du sol se présente sous trois formes :

- l'eau libre des fissures à laquelle s'ajoute l'eau de ruissellement superficiel; elles circulent en entraînant une partie des composés du sol,
 - l'eau interstitielle ou de percolation, circulant entre les grains du sol et constituant les nappes phréatiques;
 - l'eau d'imbibition qui est soit adsorbée à la surface des grains, soit absorbée par certains corps hygroscopiques comme les argiles. (Frontier et Pichod, 1995)
- La phase gazeuse :

La phase gazeuse est encore appelée l'atmosphère du sol, sa composition est souvent voisine de celle de l'air mais elle peut être très variable dans l'espace et dans le temps en raison en particulier de l'activité biologique : 78% d'azote gazeux (N_2), 22% de mélange oxygène (O_2) et gaz carbonique (CO_2). (Robert, 1996)

I-5 Constituants du sol :

Le sol contient deux fractions intervenant principalement dans la sorption des polluants organiques, à savoir les fractions organiques et minérales :

- La fraction minérale : est principalement constituée de minéraux primaires (quartz, Feldspaths, micas ...) et de minéraux secondaires, les oxydes métalliques (Fe, Al, Mn, Si..) ou les argiles (Duchaufour, 2001), Généralement, cette fraction n'intervient pas ou peu dans la sorption des polluants organiques sauf quand la teneur en carbone organique du sol est faible, c'est à dire lorsque $fCO < 0,001$. (Gabet, 2004)
- La fraction organique : La source de la matière organique du sol provient des êtres vivants qui occupent ce sol (faune et flore), qui se décompose par l'activité biologique, et cela donne naissance d'une part à des éléments solubles ou gazeux comme l'ammoniac NH_3 , l'acide nitreux HNO_2 et le gaz carbonique CO_2 , et d'autre part à des complexes humiques (humus). (Balesdent, 1996). Cette fraction intervient fortement dans la sorption des composés organiques tels que les HAP. (Jourdain et Charissou, 2007)

I-6 Les propriétés du sol

I-6-1 Propriétés physiques du sol :

I-6-1-1 Texture du sol ou granulométrie

La texture ou la granulométrie correspond à la répartition des minéraux par catégorie de grosseur, indépendamment de la nature et de la composition de ses minéraux. Donc la texture des sols réfère à la proportion des différentes particules des sols à l'état primaire, sans tenir compte de la matière organique présente.

La texture du sol présente une grande importance agronomique, car elle joue un rôle déterminant dans la fertilité, et la circulation de l'eau dans le sol.

Lagatu en 1904, à proposé un diagramme appelé triangle des textures (Boulaine, 1989), la figure 01 illustre un exemple de triangle texturales utilisé en France est proposé par (Jamagne, 1967) dont les unités texturales de bases sont le sable ($50\mu\text{m}$ à $2000\mu\text{m}$), le limon ($2\mu\text{m}$ à $50\mu\text{m}$) et l'argile ($<2\mu\text{m}$). Un échantillon est repéré sur le triangle par un point dont les coordonnées correspondent à sa composition texturale. La position du point permet d'attribuer une appellation texturale à l'échantillon analysé.

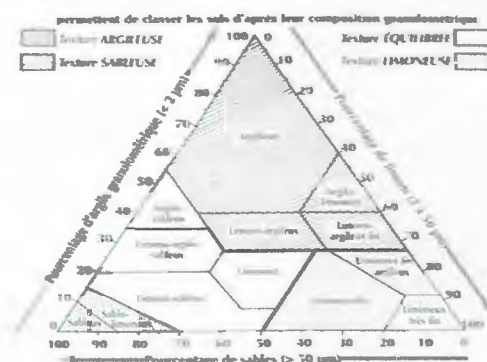


Figure 1 : Triangle des textures (d'après Jamagne, 1967)

I-6-1-2 Structure du sol

La structure d'un sol est le mode d'assemblage à un moment donné de ses constituants solides. Elle se réfère aux dimensions, aux formes et aux degrés de développement des particules primaires ainsi qu'aux vides dans les sols. Donc la structure détermine la répartition dans l'espace de la matière solide et des vides (ou pores) dont certains sont occupés par de l'eau, d'autres les plus grossiers par de l'air. Cette répartition conditionne l'ensemble des propriétés physiques et biochimiques du sol : aération et possibilité de respiration des racines et de l'ensemble de la biomasse, rétention par les forces capillaires d'une réserve d'eau utilisable par les plantes en période sèche. (Stengel, 1990)

I-6-1-3 La porosité

La porosité constitue un autre paramètre édaphique important qui combine les critères propres à la texture et à la structure du sol considéré. La porosité peut se définir comme la proportion du volume des lacunes par rapport au volume total. La circulation de l'eau et des gaz dans le sol dépend de la porosité dont le rôle est essentiel à toutes activités biologiques du sol comme milieu vivant. (Monnier et Stengel, 1982)

I-6-2 Propriétés chimiques du sol

I-6-2-1 Le potentiel hydrogène (pH) :

Le pH des eaux libres et interstitielles contenues dans la porosité détermine la nature et le développement des espèces végétales propres à tel écosystème terrestre ainsi que la microflore et la faune édaphique. Le pH du sol dépend du CO_2 , de la concentration des sels minéraux et des molécules organiques dissoutes dans cette eau. En effet, le CO_2 abaisse le pH d'une solution saturée en CO_3Ca , le pH est abaissé par les acides organiques libres produits par la biodégradation microbienne. **(Duchaufour, 2001)**

I-6-2-2 Capacité d'échange cationique (CEC) :

Un facteur essentiel qui contrôle le pH des sols, qui est la fraction colloïdale constituée par des micelles résultants des l'association de particules argileuse et de composés humiques produits par la dégradation des matières organiques (complexe absorbant argilo-humique des sols), ce complexe libère des anions et des cations de divers métaux (Na^+ , k^+ , Ca , Mg^{2+}) en échange d'autres ions contenus dans l'eau interstitielles, l'ensemble des cations susceptible d'être échangés à la surface de ces micelles électronégatives constitue la CEC du sol, et la nature de ces ions échangeables conditionne le pH édaphique. **(Ramade, 2003)**

Chapitre II

Pollution du sol

II-1 Généralités sur la pollution des sols

II-1-1 Définition de la pollution :

La pollution et la contamination sont deux expressions couramment employées pour désigner l'accumulation anormale et exogène, généralement due à une activité humaine, d'éléments ou de composés minéraux, organiques ou d'agents pathogènes dans un milieu donné dont la qualité se trouve affectée (**Chassin et al, 1996**). Une substance toxique désigne une substance naturelle ou de synthèse, minérale ou organique, présentant une nocivité pour les organismes vivants. (**Ramade, 2000**)

II-1-2 Formes de pollution

En fonction du mode d'arrivée des polluants au sol et de l'étendue des pollutions, deux formes de pollutions impliquées à savoir

II-1-2-1 Les pollutions ponctuelles :

Les pollutions ponctuelles se caractérisent par la présence locale de fortes concentrations de substances dangereuses, non confinées dans les sols et sous sols, donnant naissance à des « sites localement contaminés ». A l'origine de la contamination, l'étendue de l'espace affecté était généralement faible et l'on observe de forts gradients de contamination dans toutes les directions entre la zone source et les zones périphériques. (**Alian et Alian, 2007**)

II-1-2-2 Les pollutions diffuses :

Les pollutions diffuses sont dues à la dispersion puis l'accumulation au cours du temps, de substances dangereuses sur d'importantes surfaces de sols, les gradients de concentration horizontaux sont généralement faibles et ces sites sont considérés comme des « sites uniformément contaminés ». (**Alian et Alian, 2007**)

II-1-3 Les micropolluants des sols

II-1-3-1 Micropolluants inorganiques :

Il s'agit d'un ensemble d'éléments ou de composés dont l'accumulation est responsable d'une pollution du sol (**Chassin, 1996**). Généralement ils sont non biodégradables, accumulatifs et toxiques quand ils sont présents en grande quantité. (**Boucheseiche, 2002**)

Les micropolluants minéraux métalliques et non métalliques les plus rencontrés sont le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, le sélénium, le zinc, l'arsenic, le molybdène, le cobalt, le bore et le thallium (Mériau, 1991). Les micropolluants minéraux sont présents naturellement à des concentrations généralement basses dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous sol. (Jeannot, 2000)

Les activités anthropiques peuvent conduire à une augmentation de ces concentrations naturelles. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement est liée à leur utilisation comme matières premières pour de nombreux produits industriels ou comme catalyseurs chimiques. (Crosinier, 1999)

II-1-3-2 Micropolluants organiques :

Les polluants organiques des sols proviennent principalement de trois ensembles d'activité : industrielles (production d'énergie, métallurgie, industrie chimiques,...), urbaines (transport, gestion et traitement des déchets), et agricoles (traitements phytosanitaires). La pollution est principalement perçue au travers de leur présence dans les eaux et dans les denrées alimentaires. Mais la quantité de polluant arrivant à une cible donnée dépend des phénomènes de transport impliqués dans la dispersion du polluant. Le sol occupe une position centrale dans la régulation des pollutions avec un double rôle d'épuration et de stockage des polluants. Il peut participer à leur élimination, ou diminuer ou retarder leur impact sur les différentes cibles. (Barriuso et al, 1996)

Les polluants organiques des sols les plus couramment impliqués dans des pollutions diffuses appartiennent aux 4 familles suivantes : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), composés organiques volatils (COV), pesticides. (Girard et al, 2005).

II- 2 Les pops dans les sols

II-2-1 Généralités sur les polluants organiques persistants :

II-2-1-1 Définition :

Les polluants organiques persistants en abrégé « POPs » sont des substances chimiques organiques à base de carbone et d'hydrogène et dont la propagation et la présence dans l'environnement (milieu ambiant comprenant l'eau, l'air, le sol et leurs interactions ainsi que

tous les rapports de ces éléments avec les organismes vivants), causent des dommages même à des concentrations très faibles. (**Convention de Stockholm, 2001**)

II-2-1-2 Source de production des POPs:

Les sources de production des pops sont diverses. On peut distinguer trois sources principales :

- produit de l'industrie (pesticides, peinture, composants plastiques)
- sous produits de l'industrie lors de la production d'autres composés ou de la fabrication des papiers par exemple.
- combustions incomplètes, lors d'incinérations mal maîtrisées ou lors de feux des forêts ou d'éruptions volcaniques. (**Convention de Stockholm, 2001**)

II-2-2 Les caractéristiques des polluants organiques persistants

II-2-2-1 La persistance :

Les POPs sont des polluants chimiques qui résistent à la dégradation physique, chimique et biologique. Par conséquent, une fois qu'un POPs entre dans l'environnement, il y reste pendant une longue période (**Ritter et al, 2009**). La persistance dans le sol d'une molécule appliquée est déterminée par la dissipation qui est le résultat de l'ensemble des phénomènes déterminant la quantité de substance présente à un moment donné dans un compartiment donné. Elle varie avec la nature chimique des molécules appliquées, les caractéristiques des sols et le climat. Ainsi, (**Calvet et al. 1980**) définissent trois sortes de persistance dans les sols, basées sur la cinétique de dissipation

- la persistance agronomique correspondant au temps pendant lequel les effets phytotoxiques se manifestent
- la persistance chimique résultant d'analyses chimiques (valeur dépendant de la sensibilité de la méthode)
- la persistance environnementale basée sur l'observation d'effets sur les organismes non cibles et le milieu.

Les valeurs de DT50, sont très utilisées pour estimer la persistance. Néanmoins, pour une même molécule (**Devillers et al, 1997**). Selon la convention de Stockholm, la demi-période de vie de la substance chimique dans le sol elle est supérieure à six mois.

II-2-2-2 La toxicité :

Les POPs sont des polluants chimiques ayant le potentiel de causer des dommages à la santé humaine et / ou aux écosystèmes. La toxicité est mesurée par plusieurs paramètres toxicologiques :

➤ **DL 50 la dose létale de 50% :**

Dose de substance qui induit la mort de 50 % dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique. Plus la dose létale est faible, plus la substance est toxique. **(Jourdain et Charissou, 2007)**

➤ **DSE : Dose Sans Effet :**

C'est un indice de toxicité chronique. C'est la quantité de matière active (mg/kg de poids vif), ingérée quotidiennement durant toute la vie, par un animal de laboratoire sans causer aucun effet toxique. **(Fournier J, 1988)**

➤ **DJA : Dose Journalière Acceptable**

On entend par Dose Journalière Admissible (DJA) d'un produit chimique, la consommation par jour qui, au cours d'une vie entière, apparaît comme comportant le moins de risques pour la santé du consommateur. La DJA est fondée sur tous les faits connus au moment de l'évaluation du produit par la réunion conjointe FAO/OMS sur les résidus de pesticides. Elle est exprimée en milligrammes par kilogramme de poids corporel. C'est la quantité de contaminant pouvant être ingérée quotidiennement par personne durant toute sa vie sans causer d'effets néfastes sur sa santé. **(Mawussi, 2008)**

II-2-2-3 La bioaccumulation :

Les POPs sont des polluants chimiques qui se dissolvent facilement dans les graisses (lipophiles). Ils s'accumulent dans les tissus des organismes vivants avec des niveaux de concentrations qui sont beaucoup plus élevés que ceux dans le milieu environnant. **(Weinberg, 2008)**

II-2-2-4 Transfert à longue distance :

Comme on l'a déjà souligné, les Pops sont habituellement des composés semi-volatils, une propriété qui favorise le transport de ces substances sur de longues distances dans

l'atmosphère. La volatilisation peut se produire à partir des végétaux et du sol sur lesquels on a appliqué des Pops sous forme de pesticides. (Weinberg, 2008)

II-2-3 Les différentes catégories des POPs :

Il existe différents types de polluants organiques persistants qui sont nocifs pour la santé et le milieu naturel. Selon leur origine, la convention de Stockholm les classés en trois catégories principales qui les suivantes (tableau1)

Tableau 01 : Liste des POPs établie dans le cadre du Protocole d'Aarhus et de la Convention de Stockholm.

Produits de synthèse	
Pesticides	Produits industriels
Hexachlorobenzène Mirex Toxaphène DDT Lindane (HCH) Aldrine Chlordane Dieldrine Heptachlor Endrine	Hexabromobiphényl PCB (PolyChloroBiphéniles)
Sous-produits involontaires des processus industriels et de combustion	
HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) PCDD (PolyChloroDibenzo-para-Dioxines) PCDF (PolyChloroDibenzoFuranes)	

II-2-3-1 Sous produits involontaires des processus industriels et de combustion :

(HAPs, PCDD et PCDF)

II-2-3-1-1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) :

Constituent une vaste famille de seize congénères sont considérés comme prioritaires (Annexe I). Issus des produits pétroliers, de la combustion incomplète de la matière organique, ils peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Ils sont constitués par une part importante des POPs émis dans l'environnement (Chahin, 2010). Les HAPs sont des composés organiques constitués exclusivement d'atomes de C et de H organisés sous forme de cycles aromatiques, ils diffèrent par le nombre (2 à 6) et l'arrangement spatial des cycles.

Les molécules sont planes, rigides, non polaires. Les noyaux aromatiques rendent les HAPs très hydrophobes. Leur hydrophobie et leur persistance augmente avec le nombre de cycles de la molécule. (Gourlay, 2004)

Ils sont peu solubles dans l'eau et s'adsorbent fortement sur les particules organiques du sol, ce qui diminue considérablement leur biodisponibilité. (Noumeur, 2008)

II-2-3-1-2 Dioxines et furanes :

Les PCDD/F (polychlorodibenzo-para-dioxines, PCDD et les polychlorodibenzo- furanes, PCDF) forment une famille de 210 composés chimiques. Ils ont en commun deux noyaux benzéniques et diffèrent les uns des autres par le nombre et la position des atomes de chlore sur ces deux noyaux (figure 2) (Rychen *et al*, 2005). Les PCDD/ F se caractérisent par une faible volatilité et une stabilité très haute. Leur décomposition thermique n'étant possible qu'au- delà de 750°C, et une des rares voies de dégradation dans l'environnement est la photodéchloration (Kammerer, 2009) Les furanes sont pratiquement toujours associées aux dioxines du fait qu'elles sont produites dans des processus similaires et du fait qu'elles présentent des caractéristiques toxicologiques similaires. En général les mêmes processus mènent à la production de dioxines et de furanes.

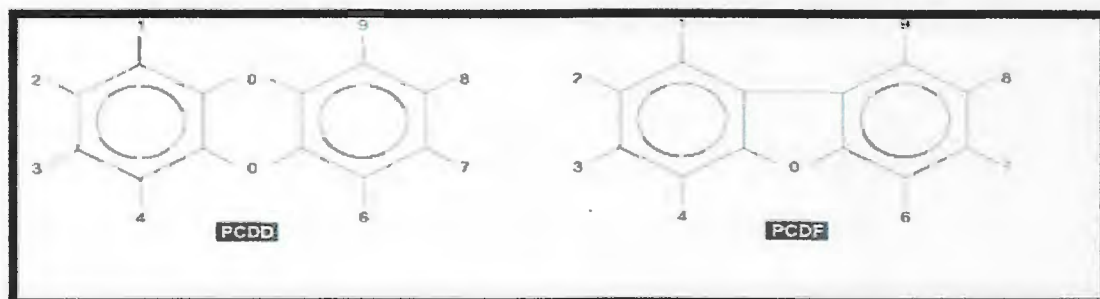


Figure 02 : Structure générale des PCDD et PCDF Source : (Rychen *et al*. 2005)

II-2-3-2 Les produits industriels

II- 2-3-2-1 Les polychlorobiphényles (PCBs) :

Les PCBs sont une classe regroupant plus de 200 molécules, composés de deux anneaux benzéniques liés, avec des atomes de chlore attachés aux anneaux. (Figure 03). Les PCBs sont des corps gras liquides ou solides, mais certains peuvent être vaporisés dans l'air. Les PCBs étaient utilisés surtout pour l'isolation thermique des transformateurs ou condensateurs électriques (Steinberger, 2006)

La grande stabilité chimique des PCBs constituait leur principale qualité sur le plan commercial. Cette stabilité a néanmoins généré un réel problème environnemental à cause de leur extrême rémanence dès le moment où les PCBs sont émis dans l'environnement. En fait, les PCBs sont parmi les polluants les plus largement répandus, ayant été détectés dans pratiquement tous les milieux environnementaux et ceci pratiquement à l'échelle planétaire. (ADS Maroc, 2005)

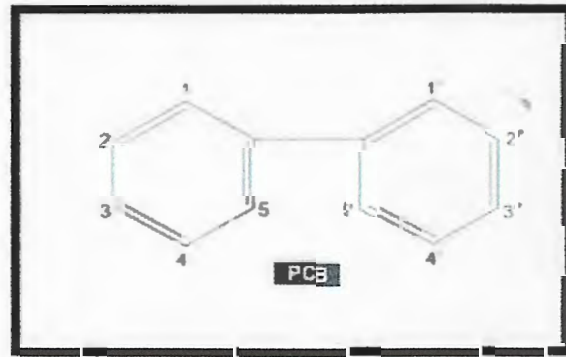


Figure 03 : Structure générale des PCBs Source : (Rychen et al. 2005)

II-2-3-3 Les produits de synthèse

II-2-3-3-1 Les pesticides organochlorés :

Les pesticides organochlorés sont des substances chimiques dont les molécules renferment au moins une liaison carbone-chlore. Ce sont les produits les plus rémanents, et certains de leurs métabolites peuvent persister très longtemps dans le sol, les tissus des végétaux et les graisses. Du fait de cette caractéristique, les risques d'accumulation et les conséquences qui peuvent en résulter font que la législation actuelle interdit l'emploi de la plupart de ces substances. (El Bakouri, 2006)

Selon la convention de Stockholm il ya 9 pesticides, qui sont : Aldrine, chlordane, (DDT), Dieldrine, Endrine, heptachlore, Mirex, Toxaphène, HCH, (annexe I)

➤ L'aldrine

L'aldrine est un insecticide non systémique de la famille chimique des hydrocarbures chlorés utilisés contre les insectes et les acariens du coton. Des lésions du système nerveux central et du foie et des effets cancérigènes sont attribuées à l'aldrine sur différentes espèces

animales. L'aldrine tend à s'accumuler dans le sol où elle se transforme en dieldrine par époxydation. (Thompson et al, 1970)

➤ **Chlordane :**

Utilisé extensivement pour contrôler les termites et aussi comme un insecticide à large spectre sur une variété de récoltes agricoles. (Weinberg, 2008)

➤ **Le DDT (Dichlorodiphényltrichloroéthane) :**

Le 4,4-dichlorodiphényltrichloroéthane dont les propriétés insecticides ont été découvertes en 1939 par Paul Hermann Müller a une persistance de plus de 30 ans dans le sol. Ses principaux métabolites sont le DDE (1,1-bis 4-(chlorophényl)-2,2-dichloroéthane) et le DDD (1,1-dichloro-2,2-bis 4-(chlorophényl) éthane). Le DDT est métabolisé en DDE par des micro-organismes en aérobie tandis qu'il est transformé en DDD dans les conditions d'anaérobie. Le DDE paraît aussi toxique que le DDT et plus stable dans le milieu naturel. (Heberer et Dünnbier, 1999)

➤ **Dieldrine :**

La dieldrine a été utilisée surtout dans la culture cotonnière. La dieldrine est très toxique et peut entraîner par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée des risques extrêmement graves aigus et chroniques chez l'homme et même la mort. La dieldrine présente un potentiel élevé de bioaccumulation (Briggs, 1981). Certains auteurs considèrent que la dieldrine est décelable dans le sol après 30 ans d'application.

L'endrine :

L'endrine est également un insecticide non systémique de la famille chimique des hydrocarbures chlorés et agit par contact et ingestion L'endrine est appliqué dans les cultures cotonnières et céréalières. Sa demi-vie dans le sol peut atteindre 12 ans suivant les conditions (Brignon et Gouzy, 2007)

➤ **Le lindane :**

Le lindane est l'un des isomères de l'hexachlorocyclohexane synthétisé à partir du benzène et du chlore. La présence du lindane dans l'environnement est uniquement d'origine anthropique. C'est un insecticide utilisé dans de nombreuses applications agricoles contre

plusieurs espèces d'insectes terrestres et phytophages. Le lindane est fortement adsorbé par les sols riches en matière organique (Pichard et al, 2005)

➤ **Heptachlore :**

L'heptachlore est un insecticide actif par ingestion et par contact contre un grand nombre d'insectes dont les termites et les ravageurs du coton. Cette substance et son produit de dégradation (époxyde d'heptachlore) sont persistants dans les sols. L'heptachlore est pratiquement insoluble dans l'eau et détecté à l'état de traces dans les sols après 14 - 16 ans d'application (Mawussi, 2008)

➤ **Mirex :**

Le mirex est un insecticide est principalement appliqué pour combattre les fourmis de feu et autres types de fourmis et termites. Il a aussi été utilisé comme un ignifuge dans plastiques, caoutchouc et produits électriques. (Brignon et Gouzy, 2007)

➤ **Toxaphène :**

La toxaphène insecticide, aussi appelé camphéchloré, est appliqué au coton, grains de céréales, fruits, noix et végétales. Il a aussi été utilisé pour contrôler tiques et mites en bétail (Mawussi, 2008)

Chapitre III

Devenir et impact des POPs



III-1 Paramètres qui influencent la migration des POPs :

Plusieurs paramètres peuvent influencer la migration, la persistance et la dégradation des POPs dans les sols: la température (photo dégradation), le pH du sol, l'humidité du sol, le taux de carbone organique, la lumière, le régime hydrique, la composition granulométrique, la profondeur des labours des sols, le relief du terrain, l'abondance de la flore et la faune etc. (Juc, 2007)

III-1-1 La matière organique

Le sol est un milieu très favorable pour le stockage de longue durée de différentes molécules. Après pénétration dans le sol, les polluants se trouvent en contact avec les particules colloïdales d'humus et d'argile. La matière organique joue un grand rôle dans la fixation de molécules, leur persistance, leur mobilité et dégradation dans le sol. (Boul, 1995). A montré Plus les sols sont riches en matière organique, plus la conservation des polluants est favorisée. D'un autre côté, l'augmentation de la matière organique apporte du carbone organique pour l'activité des microorganismes qui ensuite participent à la dégradation des polluants organiques (Wu et al, 1997). En conséquence le contenu du carbone organique peut avoir un impact sur les résidus des POPs dans les sols (Spark et al, 2002). L'humus qui contient un grand pourcentage de matière organique possède des propriétés structurales (grande surface spécifique) et physico-chimiques (présence des charges) qui favorisent l'adsorption. Il présente une surface spécifique très importante. Les sols riches en humus favorisent la longue et bonne conservation des polluants organiques.

III-1-2 Le type de sol

Le type de sol joue un rôle important dans la conservation des POPs. Les sols sableux adsorbent beaucoup moins les molécules, ceci permettant une bonne migration, transport et dégradation des POPs (Tarita, 1998). La demi-vie des Polluants organiques persistants atteint parfois à plus d'une décennie. Plusieurs métabolites des POPs sont aussi très stables et très toxiques.

III-1-3 Le pH

Il existe quelques travaux dans lesquels il est montré que le pH affecte la dégradation des POPs dans les sols. Le pH situé autour de la neutralité (6 et 8) favorise la biodégradation de DDT (Philips et al, 2005). Et selon Gabet (2004), le pH optimal de dégradation de HAP

se situe entre 7 et 7,8. Les composés hydrophobes dépendent du pH du sol. En effet lorsque le pH diminue, le matériel humique subit une protonation induisant une diminution de sa polarité et inversement.

III-2 Devenir des POPs dans le sol

III-2-1 La rétention des POPs :

La rétention d'une molécule organique par le sol est le résultat global d'un ensemble de phénomènes, impliquant des interactions avec les constituants organiques et minéraux des sols. Dès leur arrivée au sol, les polluants organiques se distribuent dans les trois phases : solide, liquide et vapeur. (Barriuso *et al*, 1996)

III-2-1-1 Phénomènes d'adsorption/désorption :

L'adsorption correspond à la rétention d'un composé à l'interface sol-eau ou sol-air. Elle est particulièrement due à la matière organique des sols pour les molécules non ionisées et aux substances humiques et aux minéraux argileux pour les molécules ionisées, elle conduit à une rétention réversible (Calvet, 2000). L'adsorption/désorption est un processus dynamique au cours duquel les molécules sont continuellement en équilibre entre la phase solide et la phase liquide ou gazeuse (Gendrault, 2004). Le phénomène d'adsorption est directement lié aux caractéristiques de la molécule et à celles de l'adsorbant (sol).

III-2-1-2 Volatilisation

Le terme de « volatilisation » comprend tous les processus physico-chimiques de transfert des composés du sol ou des plantes vers l'atmosphère. Elle est principalement régie par la constante d'Henry qui se détermine par le rapport entre les concentrations en polluants dans la phase gazeuse et la phase aqueuse. (Scheyer, 2004). Les propriétés chimiques des POPs (faible solubilité dans l'eau, très forte stabilité, et semi-volatilité) favorisent leurs transports sur toute la planète. Le DDT, certains de ses métabolites, et quelques PCBs ont été retrouvés dans les eaux d'Arctique ou la faune Arctique, bien qu'ils n'aient jamais été manufacturés dans ces endroits. (Safe, 1984)

III-2-2 La dégradation

Les réactions principales d'évolution des POPs sont la déchloration c'est-à-dire le départ d'un ou plusieurs atomes de chlore de la structure carbonée, et la déstructuration des cycles carbonés de la molécule. En fait, la dégradation des molécules organiques correspond à une

succession d'étapes mettant en œuvre un ensemble de réactions chimiques. Le schéma de dégradation ultime correspond à la minéralisation complète de la molécule avec production de CO₂, H₂O et de sels inorganiques

Mais avant ce stade ultime, la dégradation passe par la formation de sous produits de réaction par fois eux-mêmes très stables. Leur contribution à la toxicité peut être négligeable ou au contraire très importante comme dans le cas de DDT → DDE → DDD. (Bodénan et al, 2005)

La dégradation est fondamentale pour diminuer la quantité de résidus dans le sol. Elle est contrôlée par des facteurs abiotiques et biotiques :

III-2-2-1 Dégradation abiotique :

➤ Les réactions de dégradation photochimique :

La photolyse ou photodégradation est basée sur l'élimination de microorganismes et/ou la dégradation de molécules organiques par une radiation lumineuse qui peut être un rayonnement solaire et/ou ultraviolet (UV). Pour les polluants organiques, la destruction reste fonction de la molécule, de la radiation et de la durée d'exposition. (Kankou, 2004)

➤ Hydrolyse

L'hydrolyse d'un composé organique est un processus de transformation dans lequel une molécule d'eau ou un ion hydroxyle réagit pour former une nouvelle liaison carbone-oxygène. (IUCLID, 2002)

III-2-2-2 Dégradation biotique :

La dégradation biologique est la conséquence de la présence de certains microorganismes (bactéries et champignons essentiellement) dans les sols (Migrain et al, 1993). La biodégradation peut donc avoir lieu en présence (aérobiose) ou en absence d'oxygène (anaérobiose).

III-3 Impact des polluants organiques persistants

Les polluants organiques persistants constituent une menace importante pour la santé humaine, animal, et l'environnement. En effet les pops ont la possibilité de causer des dommages aux personnes et aux organismes vivants de la nature, même à des doses très

faibles. Et de ce fait l'utilisation inconsidérée de ces produits pose des problèmes environnementaux et de santé. (Ritter et al, 2009)

III-3-1 Impacts des POPs sur l'environnement

III- 3-2 Impact sur la santé humaine

Comme on l'a fait observer pour les effets sur l'environnement, il est également très difficile d'établir des relations de cause à effet entre l'exposition aux POPs et l'apparition d'une maladie. Il reste beaucoup de travail à faire dans l'étude des effets de l'exposition aux POPs sur la santé humaine, notamment eu égard à la gamme étendue de substances auxquelles les humains sont exposés en même temps

La masse des données scientifiques indique que certains POPs peuvent avoir des effets néfastes importants sur la santé humaine, tant au niveau local, qu'au niveau régional et planétaire, à cause du transport de ces POPs sur de longues distances.

Dans le cas de certains POPs, une forte exposition dans le cadre du travail et d'incidents est préoccupante pour les travailleurs, que l'exposition soit aiguë ou chronique. Le risque est plus grand dans les pays en développement où l'utilisation de POPs dans l'agriculture a causé un grand nombre de décès et de lésions. L'exposition des travailleurs aux POPs durant la gestion des déchets est une source importante de risque professionnel dans de nombreux pays. (Weinberg, 2008)

Une exposition à court terme à des concentrations élevées de certains POPs a causé des maladies et la mort. Il est souvent difficile de réduire l'exposition des travailleurs et des tiers (personnes exposées par hasard ou vivant dans le voisinage) à des substances chimiques toxiques dans les pays en développement. Les obstacles à la gestion de l'exposition au travail viennent en partie de la formation inadéquate ou inexistante, de l'absence de matériel de sécurité et de conditions de travail inférieures aux normes. En outre, les préoccupations résultant de l'exposition des tiers sont difficiles à cerner à cause de l'insuffisance de la surveillance de l'environnement et de l'incohérence de la surveillance médicale, des diagnostics, des rapports et des traitements. Les effets des POPs ne s'expriment pas aussi franchement dans le cas d'une exposition à des concentrations plus faibles provenant de l'environnement et de la chaîne alimentaire. Les observations sur des animaux en laboratoire et sur le terrain, les études cliniques et épidémiologiques chez les humains et les études sur des cultures cellulaires démontrent dans l'ensemble qu'une trop grande exposition à certains POP peut être associée à une foule d'effets biologiques. Ces effets nocifs peuvent être une

immunodéficience, des déficits neurologiques, des troubles de la reproduction, des anomalies du comportement et la cancérogenèse. (Ritter, 1996)

III-4 Les réglementations

Au plan international :

Un certain nombre de protocoles et de conventions ont vu le jour et dont les plus importants sont :

***Le Protocole d'Aarhus (Danemark, Juin 1988)**, entré en vigueur en Octobre 2003, son objectif est de contrôler, de réduire ou d'éliminer les rejets, les émissions et les pertes de polluants organiques persistants dans l'environnement. Les POPs d'origine industrielle visés par ce texte sont les polychlorobiphényles (PCBs), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les Dioxines/Furannes.

***La convention de Bâle (1989)** relative au contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination.

***La Convention de Rotterdam du 10 septembre 1998** sur la procédure de consentement préalable en connaissance de cause applicable à certains produits chimiques et pesticides dangereux qui font l'objet d'un commerce international.

***La Convention de Stockholm du 22 et 23 mai 2001 à Stockholm (Suède)**. Elle a été signée par 92 Etats est un traité mondial dont l'objectif est de protéger la santé humaine et l'environnement contre les Polluants Organiques Persistants (POPs).

Au plan national :

Sur le plan réglementaire, un important arsenal juridique a été mis en place afin de permettre à l'Algérie de se mettre en conformité avec les engagements internationaux auxquels l'Algérie a souscrit afin d'assurer la prise en charge des questions environnementales dans la perspective d'un développement durable.

Ainsi, les grands principes de droit environnemental en Algérie sont consacrés dans trois textes de loi :

***La Loi n°01-19 du 12/12/2001** relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, définit les principes de base qui conduisent à une gestion intégrée des déchets, de leur génération à leur élimination.

***La Loi n°03-10 de la 19/07/2003** relative à la protection de l'environnement et au développement durable, consacre les principes généraux d'une gestion écologique rationnelle.

***La loi n°04-20 du 25 décembre 2004** relative à la prévention des risques majeurs et la gestion des catastrophes dans le cadre du développement durable, définit clairement les responsabilités de chacun des acteurs impliqués dans le domaine de la prévention au niveau des zones et des pôles industriels.

En outre, des textes spécifiques relatifs aux PCBs, Pesticides, Dioxines/Furannes ont été élaborés pour permettre leur gestion efficace et définitive. (**Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, 2006**)

Deuxième partie
Etude expérimentale

Chapitre IV

Matériel et Méthodes

Notre travail pratique se divise en deux volets, le premier concerne, une enquête de terrain sur les pesticides organochlorés jadis appliquée il y a 10 ans dans la zone d'étude, et le deuxième se rapporte à un échantillonnage d'un sol agricole pour effectuer deux analyses :

- Analyse physico-chimiques
- Analyse qualitative des pesticides organochlorés.

IV-1 Présentation de la zone d'étude

IV-1-1 La situation géographique

La région de Jijel fait partie du Sahel littoral de l'Algérie ; elle est située au Nord-Est entre les latitudes 36° 10 et 36° 50 Nord et les longitudes 5° 25 et 6° 30 Est. Le territoire de la wilaya dont la superficie s'élève à 2396 km² est bordé:

-Au Nord par la méditerranée, au Sud par la wilaya de Mila, au Sud-Est par la wilaya de Constantine, et au Sud-Ouest par la wilaya de Sétif, la wilaya de Skikda délimite la partie Est, tandis que celle de Bejaia borde la partie Ouest .Notre étude s'est localisée sur deux sites agricoles (figure 04):

- Site I de l'Achouat à proximité de l'aéroport
- Site II représenté par les cultures maraîchères du Nil



Figure 04 : Situation géographique des sites étudiés



Figure 05: Photos de site de prélèvement d'Achouat et de Nil

Site I : Achouat

Nos échantillons ont été collectés au niveau d'exploitation agricole localisée dans la commune de Taher qui est située à l'Est de Jijel à 18 km de chef lieu de la wilaya, cette exploitation occupe une superficie de 5 ha, cultivée du tomate, de poivron et de chou-fleur, elle renferme des tunnels légers de 400 m² (8m de largeur et 50m de longueur). La collecte a été effectuée sur 3 stations différenciées, chacune représente une serre.

Site II : Nil

Le bassin versant de l'oued Nil qui s'étend à une vingtaine de kilomètres au Sud Est de la ville de Jijel occupe une superficie de 268 Km², subdivisée en deux sous bassins versants respectivement de 148 Km² et de 120 Km². Au sud, ce bassin versant est limité par les reliefs de la petites Kabylie qui dépassent très rapidement 500 m d'altitude, et constituent avec la mer méditerranéenne au nord, ses limites naturelles. (Roula, 2009)

IV-1-2 Etude climatique :

Jijel fait partie du littoral algérien, elle est caractérisée par un climat méditerranéen pluvieux, doux et humide en hiver. Chaud et sec en été, nous pouvons résumer les principales tendances climatiques de la région comme suit.

IV- 1- 2-1 La température

Les données de la station météorologique de Taher sont mentionnées dans le tableau ci-dessous et la figure 12. Les températures minimales obtenues en hiver sont de l'ordre de 11.6 °C à 12°C au janvier et février. Alors que les températures maximales enregistrées sont de 25.9 °C à 26,6 °C durant les mois de juillet et août (ONM, 2012).

IV- 1- 2-2 La pluviométrie

La région de Jijel est considérée parmi les régions les plus pluvieuses en Algérie, les pluies se manifestent essentiellement en automne et en hiver.

Les précipitations y sont abondantes aux mois de novembre, décembre et janvier ; et sont très faibles en mois de juin et août, et quasiment nulle au mois de juillet .Les résultats de précipitations (p) mensuelles moyennes (1999-2011) sont présentés dans le tableau et la figure suivants :

IV-1-2-3 Synthèse bioclimatique

Le diagramme ombro-thermique de Bagnouls et Gausson consiste a apporté en abscisses les mois et en ordonnées les précipitations et les températures, notons toutefois que les valeurs des précipitations sont le double des valeurs des températures. Il met immédiatement en évidence les périodes sèches qui s'étalent du mois du mai au mois de septembre et les périodes humides qui s'étalent du mois d'octobre au mois de mai (tableau 04et figure 08).

Tableau 02: Précipitations et températures moyennes mensuelle de la période (1999-2011).

Mois	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Août	Sep	Oct	Nov	Déc
T moyennes (C°)	11,6	12	13,7	16,1	19,3	23	25,9	26,6	23,7	21	15,8	12,9
P moyennes (mm)	156,6	100,8	86,4	78	50,6	15,7	9,5	13,6	66,5	87,5	158,4	189,1

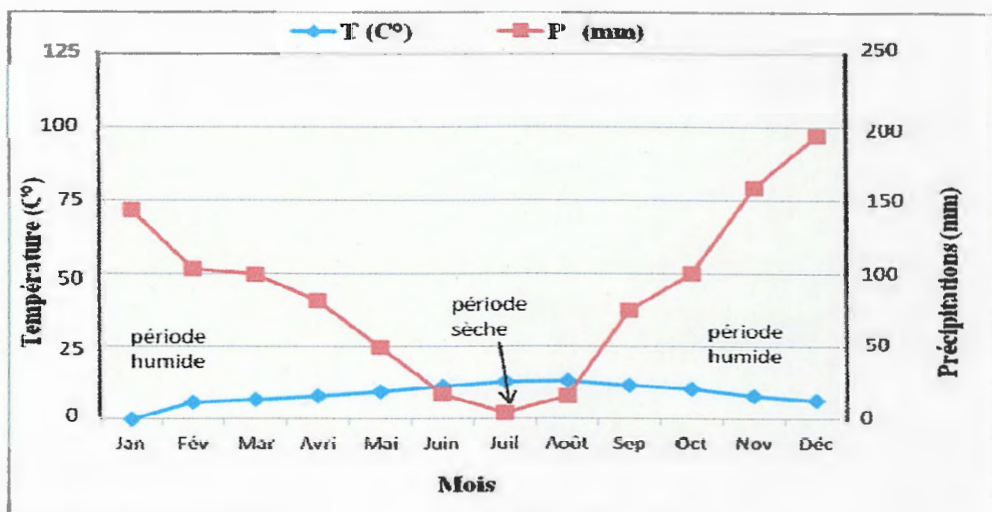


Figure 06: Diagramme Ombro-thermique de Gausson de la période (1999-2011).

IV -1-3 La géologie

Géologiquement, la zone de notre étude fait partie de la petite Kabylie, qui représente le témoin le plus oriental des massifs cristallophylliens constituant en Algérie du Nord les noyaux des zones internes des Maghribides. Le massif de petite Kabylie et ses équivalents structuraux constituent un tronçon du système orogénique Alpin périméditerranéen. Structuralement, les Maghribides sont constitués de plusieurs nappes charriées sur la plateforme africaine. On distingue du nord au sud :

- ✓ Le domaine Kabyle ;
- ✓ Le domaine Flyschs ;

Le domaine Tellien et l'Avant-Pays (Kidouche et al, 1991).

IV-1-4 Hydrologie

Le réseau hydrographique de la wilaya de Jijel est très dense (figure 09), l'oued Mencha, Djendjen et l'oued de Nil possèdent plusieurs affluents dont le chevelu couvre entièrement le bassin versant et coulent vers la méditerranée dans le sens général Sud Nord à travers la plaine de Jijel, ceci est dû à des importantes ressources superficielles qui ne sont pas bien exploités.

IV-1-5 Activités agricoles et industrielles

La région de Jijel est caractérisée par une polyculture suite à une pluviométrie abondante et un climat méditerranéen très favorable. La superficie agricole totale est estimée à 98688 ha, soit la moitié de superficie totale de la wilaya mais la superficie agricole utilisable n'est que de 43590 ha. Le système de production au niveau de la région de Jijel est

diversifié ; en zone de montagnes l'agriculture de type extensif et de subsistance est pratiquée avec prédominance de l'oléiculture et élevage ovin et bovin local destiné dans la plupart des exploitations à l'engraissement. Les activités agricoles des légumes à Jijel, en superficies exploitées et en production. (DSA, 2007)

➤ **Les activités industrielles :**

L'industrie dans les communes littorales, représente un secteur marginal dans l'économie de la wilaya de Jijel, comparativement aux wilayas limitrophes.

L'activité industrielle est localisée dans sa totalité, le long de la route nationale 43 au niveau des centres urbains les plus importants. Environ 40 % des unités (briqueterie, conserverie, verrerie, maintenance et mécanique...) et 42 % de l'emploi industriel sont concentrés sur l'espace Taher-Jijel qui dispose des infrastructures très diversifiées et d'équipements structurants (port, aéroport, voie ferrée, gare de triage, centrale électrique, zones industrielles et activités) qui constituent des atouts majeurs pour l'accueil et le développement de l'activité industrielle et de service.

IV-1-6 Enquête :

Nous avons enquêtés sur l'historique de l'utilisation des pesticides en l'occurrence les organochlorés en consultant les agriculteurs et les fournisseurs des pesticides. Les réponses n'étaient pas précises surtout pour les organochlorés. En effet seul un agriculteur affirme se souvenir de leur utilisation il y a de longues années, et à citer le DDT. Les autres ignorent complètement l'existence de ces pesticides organochlorés. De ce fait nous avons préparé d'approfondir les renseignements en les questionnant sur la nature de tous les PPS qu'ils ont utilisés pour leurs cultures en cours.

Tableau 03 : Pesticides utilisés dans la zone d'étude

Pesticides	Nom	Matière active
Fongicides	Curposate M45wp Trifidan 25wp Vidan 25EC	Cynoxanil Tridimènal Traidimènal
Insecticides	Vertimect Duspzan Chlorphos 48ec Mectin 18 EC Deltacal 25 EC Mectain 18 EC Zoro	Abamectine Chlorphoséthyl Chlorphoséthyl Abamactine Deltaméthnine Abamactine Abamectain
Herbicides	Kalach	Glyphosate

IV-2 Méthodes expérimentales

IV-2-1 Prélèvement et préparation des échantillons

Le prélèvement des échantillons de sol est effectué à l'aide de la tarière, sur une profondeur de 30cm (terre arable), ils sont collectés au laboratoire dans des flacons bruns en verre étiquetés.

Préparation des échantillons

La préparation de l'échantillon est nécessaire pour le rendre représentatif à l'analyse, elle comprend :

- L'émiettement des mottes manuellement
- Le séchage des échantillons de sol à l'air à température ambiante et à l'abri de la lumière directe du soleil dans une durée de temps de 7 jours
- La réduction des agrégats dans un mortier en porcelaine, à l'aide d'un pilon avec un mouvement circulaire tout en exerçant une pression modérée
- Le tamisage de la terre brute s'effectue directement sur le tamis de 2mm, le tamisât obtenu est placé dans des flacons bruns.

IV-2-2 Analyse physico-chimique

IV-2 2-1 La granulométrie

L'analyse granulométrique nous donne les pourcentages des différents groupes granulométriques dans un échantillon de terre. On discerne ces groupes selon le diamètre des particules.

Tout d'abord les sols préparés subissent une oxydation par l'eau oxygénée dans le but de détruire la matière organique qui joue le rôle de ciment entre les agrégats. Suivie par l'ajout d'un agent dispersant (dans notre analyse c'est l'ammoniac). Les fractions fines, limon et argile sont séparés par sédimentation en effectuant des prélèvements à des profondeurs et à des moments déterminés, le sable est séparé par tamisage.

IV-2-2-2 Le pH

La détermination de pH du sol se fait à l'aide du pH mètre, en mesurant la force électromotrice apparaît entre deux électrodes (électrode de mesure et électrode de référence) plongées dans une suspension de sol et l'eau distillée dans un rapport de 1g/2,5ml après agitation pendant deux minutes et repos deux heures, la valeur du pH est lue sur l'écran digital du pH mètre. (AFNOR, 1998)

IV-2-2-3 La matière organique

Pour quantifier la matière organique dans les échantillons de sol prélevés, la méthode de Walkly-black modifier a été utilisée. (Clément et Françoise, 2003)

Le carbone organique est dosé après traitement du sol par un oxydant puissant : la dichromate de potassium en milieu sulfurique. Les ions bichromate (Cr^{6+}) de couleur orange au départ. Deviennent vert-bleu (Cr^{3+}) suite à l'oxydation de la fraction organique. L'intensité de cette coloration, proportionnelle à la quantité de carbone oxydé

Mode opératoire

Deux gramme du sol séché et tamisé dans une fiole conique puis ont été ajouté 10ml de la solution de bichromate de potassium (0,1666 mole/l). Agiter d'un mouvement de va et vient, verser 20ml d'acide sulfurique (95%), agiter pendant une minute, laisser reposer une heur puis ajouter 150ml d'eau distillée. On ajoute 6 gouttes de ferroïene comme un indicateur de coloré, puis on fait le dosage avec sel de Mohr en laissant coulé goutte à goutte au centre de suspension à doser en agitant continuellement. Un échantillon normal prend la couleur sombre au contact au ferroïene, et vire finalement vers le rouge.

$$C = 0,39 * (10 - V_t) / P$$

P : Poids de terre

V : Volume versés de sel de Mohr

t : Concentration de sel de Mohr

La teneur en MO est ensuite calculée à partir de la teneur en carbone organique (CO) selon la formule suivante :

$$MO\% = 1,72 * CO\%$$

IV-2-2-4 La capacité d'échange cationique :

La méthode utilisée est celle décrite par la norme Française (AFNOR, 1994). Elle consiste à saturer par les ions NH_4^+ par traitement de l'échantillon avec une solution d'oxalate d'ammonium, l'excès de NH_4^+ qui sature les pores est éliminé par lavage à l'alcool éthylique à 95%. Les ions NH_4^+ adsorbés sont déplacés à l'aide d'une solution de chlorure de potassium.

L'ammoniaque est alors déterminée par titration avec une solution de H_2SO_4 (0,025mol/l). Pour cela, on procède d'abord à la préparation de la solution du sol. Celle-ci correspond au surnageant d'un mélange de 5g de sol, de 750 mg de $CaCO_3$ et de 50 ml de la solution d'oxalate d'ammonium, obtenu après centrifugation à 4000 tr/min pendant 10minutes.

10ml de cette solution du sol sont ensuite prélevés et mélangés à 10ml de NaOH, 190ml d'eau distillée et quelques gouttes du phénol phtaléine, dans un ballon de un litre placé dans un chauffe-ballon surmonté d'un ensemble tube-réfrigérant dont l'ensemble débouche dans un bûcher collecteur renfermant 40ml de l'acide borique et quelques gouttes de l'indicateur de Tachiro.

Le calcul de la capacité d'échange cationique s'effectue selon l'équation suivante :

$$T = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 50 \times 2 \times 100}{m \times V}$$

Où : V_2 = volume du témoin.

V_1 = volume de l'échantillon.

C = concentration de H_2SO_4 , égale 0,025 mol/l.

M = 5g du sol.

V = 10ml de la solution du sol.

IV-2-2-5 Le calcaire total

La détermination de la quantité totale de calcaire du sol est réalisée en dosant la quantité totale de carbonates présents, selon la réaction suivante :



Le volume de CO_2 dégagé est proportionnel à la quantité de carbonates présents à une température et une pression constante.

Il est déterminé avec le calcimètre de Bernard, qui doit être préalablement étalonné avec des quantités connues de $CaCO_3$. Pour cela 1 g de sol tamisé à 2mm est introduit dans un erlenmeyer avec 4ml de HCl contenus dans un tube à hémolyse. Après fermeture du bouchon, l'erlenmeyer est agité et le volume de CO_2 dégagé correspond au niveau atteint par le liquide de la burette du calcimètre.

La quantité de gaz carbonique présente dans le sol est ensuite déduite de la courbe d'étalonnage. Après on convertit le taux de calcaire en pourcentage. (AFNOR, 1994)

IV-2-3 Analyse statistique

Pour le calcul des statistiques élémentaires et pour une meilleure illustration des résultats des paramètres physico-chimiques du sol (pH, MO calcaire total), nous avons procédé au calcul des moyennes, d'écart types.

L'analyse statistique proprement dite est effectuée en faisant appel à l'analyse de la variance (ANOVA) à un facteur et le test STUDENT. Tous les calculs ont été effectués en utilisant le logiciel STATISTICA (version 6.0). Pour illustrer nos résultats, nous avons réalisé des histogrammes.

IV-2-4 Analyse multirésiduaire des pesticides organochlorés par CPG-SM

Le schéma général de toute technique d'analyse de résidus des pesticides organochlorés comprend :

- Les opérations de prélèvement et d'échantillonnage de matrice (le sol).
- Le pré-traitement des échantillons.

- L'extraction des substances actives de la matrice par des solvants organiques.
- L'analyse instrumentale par chromatographie en phases gazeuse (CPG) ou en phase liquide haute performance (HPLC) couple à des détecteurs spécifiques et sensibles comme la spectrométrie de masse qui est un mode de détection hautement sélectif (Roula, 2009)

IV-2-4-1 Protocole d'extraction des pesticides organochlorés (Mawussi, 2008)

IV-2-4-1-1 Matériel et produits utilisés

***matériel analytique :**

Verrerie usuelle de laboratoire, Burette, L'ampoule à décompter, Rotavap, Balance analytique (Denver, portée 200g/0.01m

***produits utilisés :**

Solvants organiques : dichlorométhane, acétone (C_3H_6O), Hexane (C_6H_{14}). Florisile

IV-2-4-1-2 L'extraction des pesticides organochlorés :

Un poids de 10g de sol a été mis dans l'ampoule à décanter et un mélange de 100 ml d'acétone et de dichlorométhane (v/v) (75/25) a été choisi pour l'extraction. Le fait de choisir deux solvants de polarités différentes permet d'augmenter l'efficacité de l'extraction. De plus, ce mélange a été couramment utilisé pour l'extraire les pesticides organochlorés des échantillons de sol. Puis l'agitation pendant 20 minutes et pour concentré des solvants on ajoute le filtrat en évaporateur rotatif (rotavap) à sec (40^0c), on récupère les résidus par 5ml d'hexane pure.

IV-2-4-1-3 Purification des pesticides organochlorés

Les extraits contiennent les pesticides recherchés et d'autres composés qui doivent être éliminés avant l'analyse. L'élimination des interférents, est appelée purification, simplification de la matrice ou lavage de l'échantillon. les méthodes de purification des extraits les plus répandues sont basées sur l'extraction liquide-solide avec des adsorbants polaires (silice, alumine, florisile)

Nous avons utilisés 2g de florisile, les interférents sont éliminer par élution de colonne avec des deux mélanges de solvants de force éluant croissant, 10ml de mélange (hexane/acétone) (9/1) et 10ml de deuxième mélange (hexane/acétone) (5/5)

Les résidus sont repris dans 1.5 ml de hexane pure et gardés dans des petits flacons en verre pour l'analyse par CPG/SM.

IV-2-4-2 Analyse des pesticides organochlorés par CPG/SM

IV-2-4-2-1 Principe de fonctionnement de CPG/SM

La CPG est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes de natures et de volatilités très diverses. Son domaine d'application essentiel est l'analyse des composés organiques. Le cœur du chromatographe est la colonne chromatographique qui renferme une substance solide ou liquide, appelé phase stationnaire et qui est balayée en permanence par un gaz vecteur. (Soulaymani Bencheikh, 2010)

Le processus chromatographique est discontinu :

A l'instant initial, l'échantillon est introduit en tête de la colonne. Dans le cas le plus fréquent, celui d'un échantillon liquide volatil, cette introduction prend la forme d'une injection au moyen d'une micro seringue à travers une pastille de caoutchouc appelée septum dans une petite chambre portée à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon.

Les constituants du mélange injectés seront entraînés à la même vitesse que celle du gaz porteur et parviendraient tous ensemble à l'autre extrémité de la colonne, s'ils n'étaient freinés de façons différentes par l'interaction de leurs molécules avec celles de la phase stationnaire. Ainsi, les constituants de l'échantillon, partis en même temps de l'injecteur, vont se détacher les uns des autres dans la course à travers la colonne, selon leur affinité pour la phase stationnaire

Le CPG comprends :

- Un injecteur : c'est une zone chauffée où l'échantillon est introduit en solution au moyen d'une seringue puis vaporisé et mélangé au gaz vecteur qui est classiquement

l'hélium et constitue la phase dite mobile. Son Rôle consiste à véhiculer la analyses depuis l'injecteur jusqu'au détecteur *via* la colonne analytique.

- Le four et la colonne capillaire : le four contient l'élément clé de la séparation chromatographique, la colonne analytique.
- Le détecteur : il s'agit du module qui va permettre de détecter voire d'identifier les composés à la sortie de la colonne.



Figure 07: L'appareil de CPG (Université de Jijel, 2012)

IV-2-4-2-2 L'identification des pesticides

L'identification des pesticides a été faite par la comparaison avec la bibliothèque de spectre de masse NIST « The National Institute of Standards and Technology » comportant des références des molécules différentes. Cette banque de donnée fournit pour chaque spectre une liste des substances avec leur poids moléculaire, leur pic de base, leur pureté et leur fit (ajustement). (Mawussi, 2008)



Chapitre V

Résultats et interprétations

V- 1 Résultats des analyses physico-chimiques du sol

Les différents résultats obtenus à partir des analyses physico-chimiques des sols étudiés sont représentés par leurs éléments statistiques dans le tableau I et en (annexe III).

Site 1: Achouat

V-1-1 La granulométrie

Selon le triangle de texture, l'analyse granulométriques révèle une texture équilibré pour les deux sites d'étude. Les résultats d'analyse granulométriques des sols (tableau 04) présente une texture limoneuse

Tableau 04 : Pourcentages des fractions granulométriques des sols étudiés

Fraction du sol (F%)	Site 1	Site 2
Sable	37.09	42.8
Limon	37.95	45
Argile	25	12.2

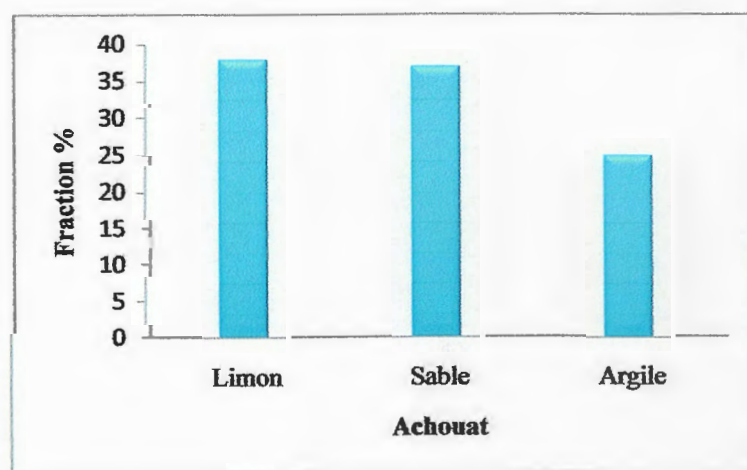


Figure 08 : variation de pourcentage des fractions granulométriques du sol d'Achouat

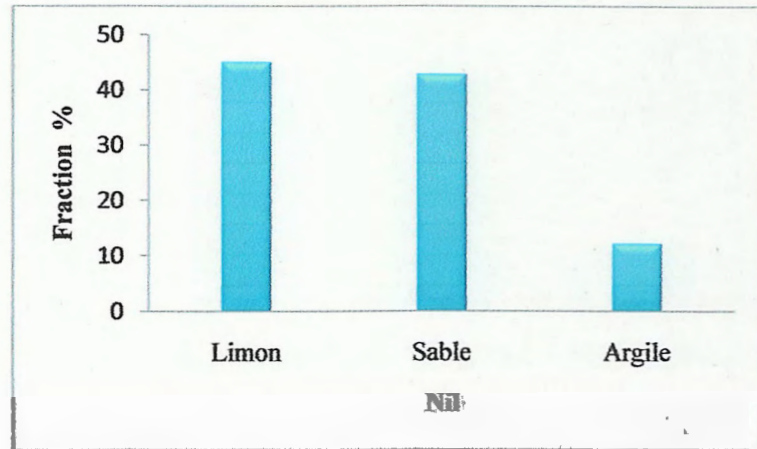


Figure 09 : variation de pourcentages des fractions granulométriques du sol de Nil

V-1-2 Le pH

Site 1 : Achouat

Les résultats obtenus montrent le sol prélevé présente un caractère neutre légèrement basique. L'ensemble de ces stations de prélèvement imposent un pH compris entre 7.94 et 8.18 comme l'indique le tableau 05

Tableau 05 : Distribution spatiale de pH

	pH		
	Station 01	Station 02	Station 03
Mesure 01	8.00	8.17	8.12
Mesure 02	7.90	8.06	8.25
Mesure 03	7.96	8.11	8.15
Max	8.00	8.11	8.25
Min	7.90	8.06	8.12
Moyenne	7.94	8.11	8.18
Ecart-type	0.05	0.05	0.06

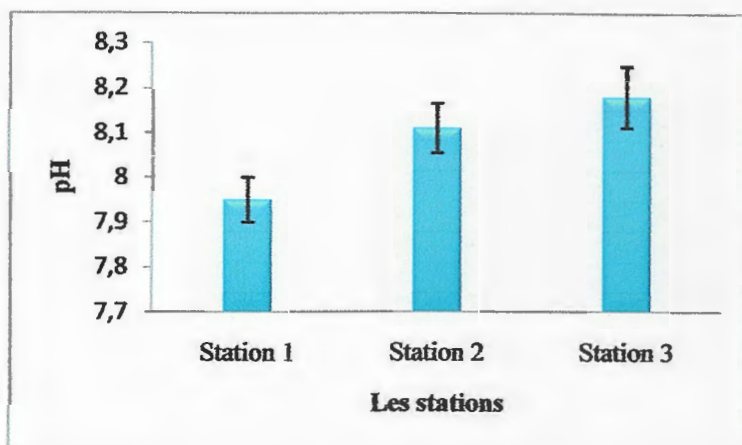


Figure 10 : Distribution spatiale des valeurs moyennes de pH de sol (Achouat)

Les valeurs moyennes de pH présentent une grande différence d'une station à l'autre (Figure 12) ce qui est bien vérifié par l'analyse de la variance qui a montré la présence d'un effet station [(F=11.4 p<0.05) (annexe 8)].

Site 2 : Nil

Le sol prélevé présente un caractère neutre légèrement basique. L'ensemble de ces stations de prélèvement imposent un pH compris entre 7.94 et 8.08 comme l'indique le tableau 06

Tableau 06 : les résultats de pH (Nil)

	pH		
	Station 01	Station 02	Station 03
Mesure 01	7.78	7.87	7.42
Mesure 02	7.72	7.76	7.30
Mesure 03	7.57	7.73	7.54
Max	7.78	7.87	7.54
Min	7.57	7.73	7.30
Moyenne	7.69	7.78	7.42
Ecart-type	0.03	0.05	0.06

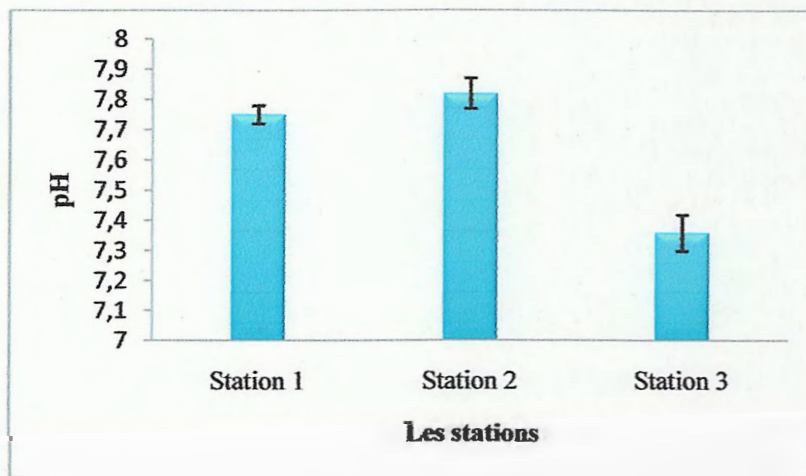


Figure 11 : Distribution spatiale des valeurs moyennes de pH de sol (Nil)

Les valeurs moyennes de pH présentent une grande différence d’une station à l’autre (Figure 11) ce qui est bien vérifié par l’analyse de la variance qui a montré la présence d’un effet station [(F=69.42 p<0.05) (annexe III)].

L’analyse des résultats d’Achouat et Nil par STUDENT, montre la présence d’une différence significative [(t = -3,44839 p<0.05) (annexe III)].

V-1-3 La matière organique

Site 1 : Achouat

D’après les résultats d’analyses des sols de site 1, la valeur minimale est 1.22 enregistrée au niveau de station 02 et la valeur maximale est 1.88 % enregistrée au niveau de station 01. (Tableau 07 et figure 12). Donc ce sol est pauvre en matière organique

Tableau 07 : Les résultats de matière organique

MO%			
	Station 01	Station 02	Station 03
Mesure 01	1.88	1.76	1.56
Mesure 02	1.46	1.22	1.34
Mesure 03	1.62	1.54	1.76
Max	1.88	1.76	1.76
Min	1.46	1.22	1.34
Moyenne	1.65	1.5	1.56
Ecart-type	0.21	0.27	0.21
Les normes	<1 très pauvre ; 1-2 pauvre ; 2-4 moyenne ; >4 riche		

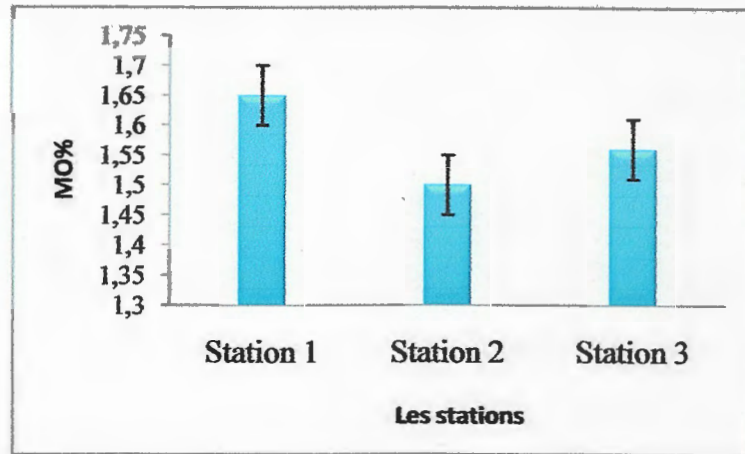


Figure 12 : variation stationnelles de la matière organique.

L'analyse de la variance montre l'absence de l'effet station [(F = 0.31 p>0.05) (annexe III)].

Site 2 : Nil

L'examen des tableaux 08 nous a permis de constater que les teneurs en MO présentent un minimum de 1.12 % au niveau de station 01 et 03 et un maximum de 1.88 au niveau de station 02. Le sol de Nil est pauvre en MO.

Tableau 08 : les résultats de matière organique

MO%			
	Station 01	Station 02	Station 03
Mesure 01	1.45	1.88	1.28
Mesure 02	1.12	1.46	1.39
Mesure 03	1.76	1.92	1.12
Max	1.76	1.92	1.39
Min	1.12	1.46	1.12
Moyenne	1.44	1.75	1.26
Ecart-type	0.32	0.25	0.13
Les normes	<1 très pauvre ; 1-2 pauvre ; 2-4 moyenne ; >4 riche		

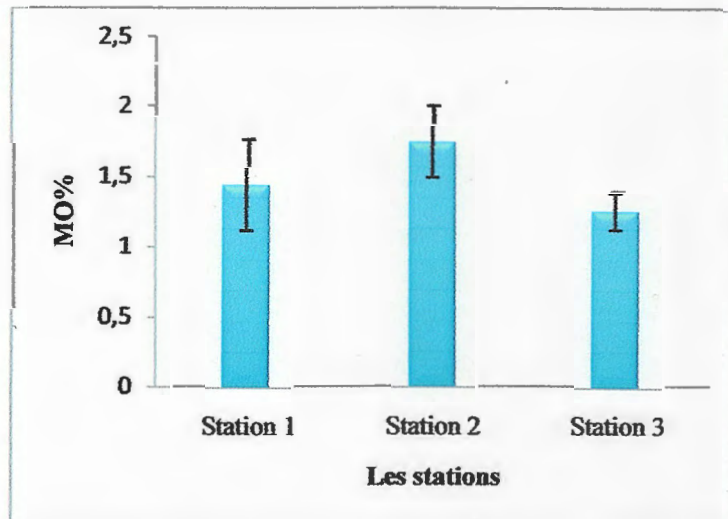


Figure 13: variation stationnelles de matière organique

L'analyse de la variance montre l'absence de l'effet station [(F = 2.97 p>0.05) (annexe III)].

La comparaison entre les deux sites étudiés : il n'y a pas une différence significative [(t = -0,57 p>0.05) (annexe III)].

V-1-4 La capacité d'échange cationique

Site 1 : Achouat

D'après les résultats des analyses obtenus, la valeur minimale de CEC est 11.25 (mEq/100 g sol) enregistrée au niveau de station 01, et la valeur maximale de CEC est 12.5 (mEq/100 g sol) enregistrée au niveau de station 03 (tableau 09)

L'observation de la figure 14 montre que la capacité d'échange cationique est élevée dans le sol de site 01.

Tableau 09 : Les résultats de la capacité d'échange cationique

CEC			
	Station 01	Station 02	Station 03
Mesure 01	11.25	12	12.25
Normes	<5 très faible ; 5-10 faible ; 10-15 moyenne ; 15-20 élevés ; >20 très élevés		

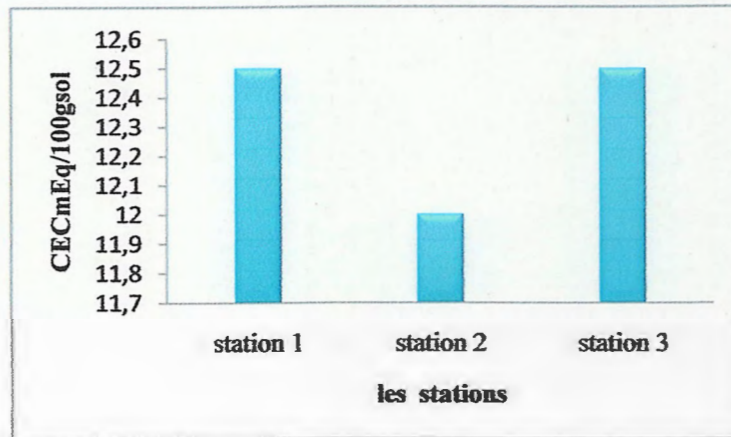


Figure 14: variation spatiale de la capacité d'échange cationique

Site 2 : Nil

La valeur minimale de CEC enregistrée au niveau de station 02 est 12 (mEq/100 g sol), et la valeur maximale est 12.5 (mEq/100 g sol) enregistrée au niveau de station 01.

Tableau 10 : résultats de la capacité d'échange cationique

CEC			
	Station 01	Station 02	Station 03
Mesure 01	12,5	12	12,5
Normes	<5 très faible ; 5-10faible ; 10-15moyenne ; 15-20élevés ; >20trés élevés		

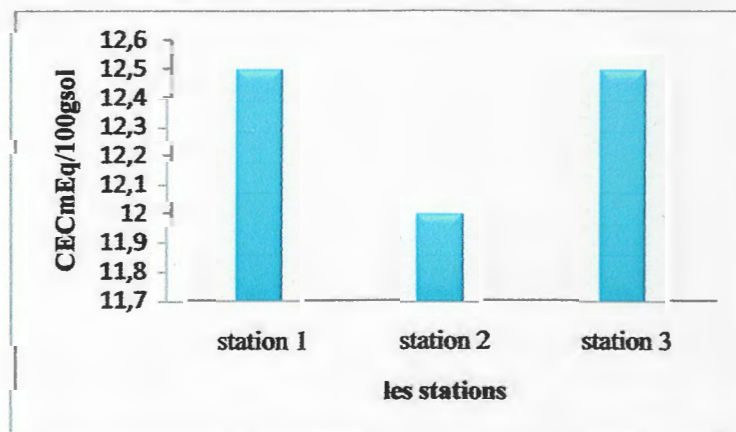


Figure 15: Distribution spatiale de la capacité d'échange cationique

V-1-5 Le calcaire totale

Site 1 : Achouat

Les sols analysés présentent des teneurs en calcaire total qui oscillent entre un minimum de 13.01% trouvé en station 01, et un maximum de 14.19%trouvé en station 03 (tableau 11)

Tableau 11 : Les résultats de calcaire total

Calcaire total			
	Station 01	Station 02	Station 03
Mesure 01	13	14	14.7
Mesure 02	13.21	13.6	13.9
Mesure 03	12.83	13.88	13.97
Max	13.21	14	14.7
Min	12.83	13.6	13.9
Moyenne	13.01	13.82	14.19
Ecart-type	0.18	0.20	0.44
Normes	<1non calcaire ;1-5peu calcaire ; 15-20modérément calcaire ;25-50fortement calcaire		

Selon les normes d’AFNOR, le sol de (Achouat) est calcaire

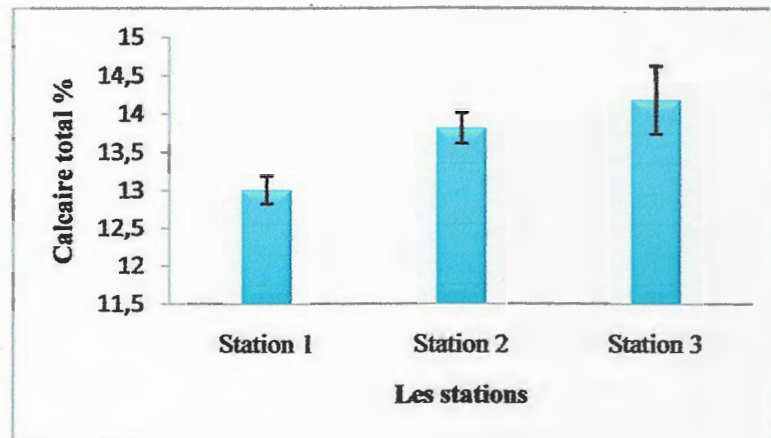


Figure 16 : Les valeurs de calcaire total

L’analyse de la variance montre que les valeurs de la calcaire total varient significativement d’une station à l’autre [(F = 12,05 p<0.05) (annexe III)].

Site 2 : Nil

Le tableau 14 et la figure 20 montrent que le sol de Nil est calcaire, la valeur minimale est 1.6 % enregistrée au niveau de station 03 et la valeur maximale est 2.17 % enregistrée au niveau de station 02.

Calcaire total			
	Station 01	Station 02	Station 03
Mesure 01	1.95	2.17	1.74
Mesure 02	1.7	1.95	1.94
Mesure 03	1.93	1.82	1.6
Max	1.95	2.17	1.94
Min	1.7	1.82	1.6
Moyenne	1.86	1.96	1.76
Ecart-type	0.13	0.18	0.17
Normes	<1 non calcaire ; 1-5 peu calcaire ; 15-20 modérément calcaire ; 25-50 fortement calcaire		

Tableau 12: résultats de calcaire total

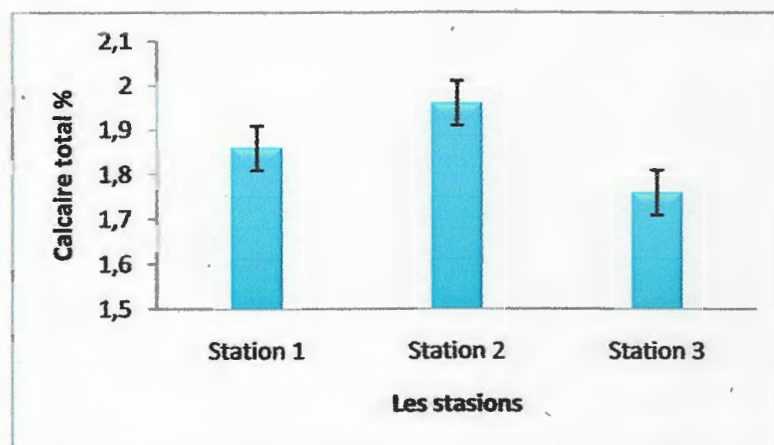


Figure 17 : Distribution spatiale du calcaire total

L'analyse de la variance montre que les valeurs de la calcaire total varient significativement d'une station à l'autre [(F =1,2989 p<0.05) (annexe III)]

L'analyse des résultats d'Achouat et Nil par STUDENT, montre la présence d'une différence significative [t = -33,89 (p<0.05) (annexe III)].

V-2 Résultat de l'analyse qualitative par CPG/SM :

Après extraction des pesticides organochlorés et injection en CPG/SM nous avons obtenue 6chromtogrammes relatifs aux échantillons des sols analysés. Notre analyse est

uniquement qualitative ce qui nous permet d'identifier toute matière active décelée par CPG/SM. Cette identification est faite par comparaison avec la bibliothèque de spectre de masse NIST « The National Institute of standards and Technology »

D'une façon globale, nous n'avons pas détecté les pesticides organochlorés .cependant nous avons trouvés d'autre substances organiques tel que :

➤ **Les esters :**

9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester relatif au pic 28 [figure 02 annexe IV]de site 01 station 02 ; *Hexadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester* : pic 116[figure 04 annexe IV] de site 02 station 01 ; *1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)ester* : pic 87[figure annexe IV] de site 01 station 03 ; *Dichloroacetic acid, nonyl ester* : pic 46[figure 04 annexe IV]de site 02 station 01 ; *Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isohexyl ester* : pic 24[figure 02 annexe IV]de site 01 station 02 .

➤ **Les alcools :**

*Phénol, 2-(1,1-dimethylethyl)-*relatif au pic 38[figure 04 annexe]de site 02 station01 ; *2-Heptanol Thymol* : pic 37[figure 04 annexe IV]de site 02 station 01 ;*1-Octanol, 2-butyl-* ; *Borneol* : pic 27[figure 04 annexe IV]de site 02 station 01; *2-Propy -1-pentanol* : pic 11[figure 02 annexe IV]de site 01 station 02 ; *1-Heptanol, 4-methyl-* : pic 9[figure 02 annexe IV]de site 01 station 02

➤ **Les alcanes :**

*Tridecane, 3-cyclohexyl-*relatifs pic 31 [figure 02 annexe IV] de site 01 station 02 ; *Undecane, 3-methylene-* : pic 44[figure 04 annexe IV] de site 02 station 01;*Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-* : pic 58[figure 02 annexe IV] de site 01 station 02 ; *4-Bromoheptane* : pic 7[figure 02 annexe IV]de site 01 station 02

➤ **Les composés benzéniques :**

1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene- : pic 5[figure 04 annexe IV]de site 02 station 01 ; *1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester* ; *Benzene, (1-methylundecyl)-* : pic 101[figure 04 annexe IV]de site 02 station 01 ; *1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester* : pic11[figure 06 annexe IV]de site 02 station 03.

➤ **Les phtalates :**

Phthalic acid, 4-bromophenyl heptyl ester : pic 39 [figure 02 annexe IV] de site 01 station 02 ; *Di-n-octyl phthalate* : pic 123 [figure 03 annexe IV] de site 01 station 03

➤ **Les hydrocarbures :**

Tetracontane, 3,5,24-trimethyl- : pic 115 [figure 04 annexe IV] de site 02 station 01 ; *Bicyclo[2.2.1]heptane-3-methylene-2,2-dimethyl-5-ol acétate* : pic 43 [figure annexe IV] de site 02 station 01 ; *Undecane, 3-methylene-* : pic [figure 04 annexe IV] de site 02 station 01 ; *Hexane, 3-methyl-* : pic 57 [figure 03 annexe IV] de site 01 station 03 ; *Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-* / pic 58 [figure 04 annexe IV] de site 02 station 01

➤ **Les composés chlorés :**

Octadecane, 1-chloro- : pic 22 [figure 02 annexe IV] de site 01 station 02 ; *Heptane, 1-chloro-* : pic 4 [figure 02 annexe IV] de site 01 station 02 ; *Dodecane, 1-chloro-* : pic 81 [figure 03 annexe IV] de site 01 station 03

➤ **Les composés phosphorés :**

Phosphonous dichloride, (1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)- : pic 108 [figure annexe IV] de site 02 station 01

On peut, constater la présence de certaines molécules utilisées comme des solvants dans la formulation des pesticides, comme par exemple, *1,2 Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester* de pic 101 [figure 02 annexe IV]. Dans la station 01, site 02.

Chapitre VI

Discussion

VI-1 Les paramètres physico-chimiques du sol

VI-1-1 La granulométrie :

La texture du sol fait référence à la proportion en poids de sable, de limon et d'argile. Ce facteur, conditionne la capacité de rétention d'eau du sol, son lessivage et sa capacité de rétention des nutriments. Ces paramètres conditionnent non seulement la dynamique des transformations dans le sol, mais aussi la disponibilité, le taux de dégradation et la rémanence des pesticides. Les mesures de la texture, de l'humidité et du pH du sol sont donc indispensables pour interpréter l'impact d'un pesticide (**Grant1, 2002**)

L'étude granulométrique des sols nous a permis de classer le sol d'Achouat comme un sol limoneux et nos résultats restent identiques quand à la nature du sol pour ce qui est du second site le Nil.

En 2008, **Mawussi** a aussi réalisé un travail similaire dans le même but de rechercher les pesticides organochlorés dans des sols agricoles dont la texture est de nature argilo-sableuse donc est différente de celle de nos échantillons et même du point de vue pH qui reste neutre.

VI-1-2 Le pH :

Le pH du sol est une caractéristique importante qui peut affecter de manière significative l'adsorption des pesticides. En effet, le pH conditionne les charges portées par les pesticides et les surfaces adsorbantes du sol (**El Arfaoui Ben Omar, 2010**).

Pour les sols de Nil et Achouat, notre analyse a montré que le pH est neutre légèrement basique.

VI-1-3 La matière organique :

Plusieurs études suggèrent que les pesticides présentent une plus grande affinité pour les surfaces organiques que pour les surfaces minérales (**Senesi, 1993**). L'humus qui contient un grand pourcentage de matière organique possède des propriétés structurales et physico-chimiques qui favorisent l'adsorption, les sols riches en humus favorisent la longue et la bonne conservation des pesticides (**Calvet et al, 1980**).

Dans la littérature, la rétention des pesticides par les sols est considérée comme étant la résultante, à la fois, des propriétés physico-chimiques des pesticides et de celles du sol.

La rétention des produits phytosanitaires dans les sols est un processus important car il régule la persistance des pesticides, leur biodisponibilité et leur transfert vers les eaux de surface et souterraines. Une fois dans le sol, on sait qu'ils vont alors s'adsorber fortement à

ses particules colloïdales à savoir argiles et matières organiques. La matière organique est souvent décrite comme le constituant majoritairement responsable de la rétention des pesticides par les sols. Ce rôle prépondérant est surtout observé dans le cas des polluants organiques non ionisés auquel il est fortement corrélé (El Arfaoui Ben Omar, 2010).

Nos résultats montrent que la nature des sols agricoles des deux sites se caractérise par un faible pourcentage de matière organique et cela concorde avec une faible rétention qui peut justifier leur absence dans le compartiment sol.

VI-1- 4 La capacité d'échange cationique :

La Capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure classiquement utilisée en science du sol, elle représente la quantité de cations maximale que le sol peut retenir par adsorption physico-chimique ; la valeur de CEC peut constituer un bon indicateur de la capacité d'adsorption du sol vis-à-vis des pesticides (Barbosa et al, 1999)

La CEC est généralement exprimé en milliéquivalents pour 100 grammes de sol sec. Dans la plupart des cas, les valeurs varient entre 2 et 35 méq/ 100 g selon le type de sol. Les sols avec une CEC élevée ont généralement des teneurs plus élevés d'argile et de matière organique, elle varie pour l'argile pur de 40 à 60 méq/100g de sol, et pour la matière organique de 150 à 300 méq/100g de sol. (Benhamadi, 2008)

Pour nos résultats, nous avons remarqué que les sols de Nil et Achouat présentent une faible variation spatiale de CEC.

VI-1-5 Le calcaire totale :

Les carbonates possèdent un rôle très important dans les sols, ils contrôlent partiellement le pH par leurs équilibres de dissolution, une teneur élevée rend le sol alcalin et favorise donc certains modes de fixation. (Habiba, 2008)

Selon nos résultats nous considérons que les échantillons de sol étudiés sont plus ou moins calcaires

VI-2 Analyses multirésiduelles des pesticides organochlorés :

L'utilisation des pesticides dans l'agriculture à provoquer une contamination et pollution planétaire caractérisé par une présence générale de résidus des pesticides dans les différents milieux terrestres et aquatiques, les sols agricoles sont suspectés d'être aujourd'hui une source

importante de rejet des pesticides polluants organiques persistants dans l'environnement **(Leone, 2001)**

La persistance des pesticides dans les sols et leur mouvement dans le système eau sol sont des aspects clés de leur comportement environnement. Les pesticides sont principalement déplacés des champs agricoles vers les eaux de surface **(Albanis, et al 1998)**. En raison de leur faible solubilité dans l'eau, les pesticides ont une forte affinité pour les particules.

Visant à répondre à cette majeure préoccupation, notre étude a été faite dans le but de rechercher des pesticides organochlorés dans les sols agricoles. avec une campagne d'échantillonnage a été effectuée au mois avril. D'après les renseignements donnés par la Direction des Services Agricoles de la wilaya de Jijel, les organochlorés ont cessé d'être utilisés en 2005 dans la région. Cependant étant donné que leur rémanence varie de quelques mois à quelques dizaines années dans le sol après son application, nous essaierons de rechercher ces micropolluants afin de déceler une contamination antérieure, tel est le cas du DDT qui a une rémanence de 15 ans, **(UNEP, 2006)**. Certains auteurs considèrent que la dieldrine est décelable dans le sol après 30 ans d'application **(Crowe et al, 2002)**

L'étude de la texture de nos prélèvements de sol donne une structure limoneuse, et les résultats physico-chimiques un pourcentage de matière organique faible et un pH basique. Ces résultats concordent avec une nature de sol à faible rétention de pesticide **(Calvet, 2005)**

Les résultats d'analyse par la CPG/SM des spectres des échantillons montrent en effet une absence totale de la pollution par les pesticides ou les pesticides organochlorés.

D'autres auteurs ont fait les analyses de sol dans le même contexte afin de détecter les pesticides organochlorés et ont pu montrer une forte contamination des sols contrairement à nos résultats :

Selon les études conduites au Nigéria par Babatunde (1985), les sols de cultures agricoles présentent des niveaux résiduels moyens de 18 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de lindane, 58 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de l'aldrine, 3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de l'heptachlore, 31,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de la dieldrine et 155 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de DDT.

Les teneurs moyennes de quelques pesticides organochlorés dans les sols de la Zone des Niayes de Dakar au Sénégal sont de 30, 31 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de lindane, 4,74 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ d'alachlore, 3,79 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ d'heptachlore, 1,6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ d'aldrine, 0,77 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de dieldrine, 2,67 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de _-endosulfan, 7,93 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de 4-4 DDT et 2,68 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de mirex.

Mawussi 2008, obtenue des résultats positive sur la recherche des pesticides organochlorés dans le sol en Afrique (Togo), il a trouvé le DDT est ses métabolites DDD et DDE de concentration varie entre 0,31 et 11,55 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, aldrine de concentration qui se varie entre 0,32 à 2,45 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, heptachlore varie entre 0,85 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ et 3,11 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, lindane varie de 0,64 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ à 13,76 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Nos résultats montrent une absence des pesticides organochlorés. Par contre les chromatogrammes révèlent d'autres composés organiques qui pourraient être des micropolluants d'origine diverses ; leur présence peut parfois masquer les pesticides recherchés et qui sont à l'état de trace.

Les composés révélés par le *full scan* montrent des substances de diverses natures chimiques. L'analyse des spectres a relevé une forte contamination par les alcanes, les composés benzéniques, les dérivés du naphthalène et les esters.

Dans l'analyse de échantillon N°01 site 02, le chromatogramme présente un pic N°101 qui est le 1,2 Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester [figure 04 annexe IV] qu'on utilise comme solvants dans la formulation des pesticides (**Asian, 2011**).

Les composés benzéniques ainsi que les dérivés des naphthalènes sont utilisés comme solvants dans la formulation des pesticides (**Canada Health, 2008**).

Notre analyse multirésiduaire montre une absence totale des résidus de pesticide organochlorés dans nos échantillons ce qui à peut signifier à priori que les deux sites agricoles ne sont pas pollués.

Au cours de l'enquête, les réponses des agriculteurs n'étaient pas convaincantes car la plupart ne souviennent même pas de l'utilisation des organochlorés ; un seul fermier affirme sans précision leur antécédente utilisation.

En conséquence, Il est probable que les POCs n'ont jamais été utilisé au sein des deux sites et plus précisément dans nos points de prélèvements.

On peut d'autres part supposer éventuellement qu'ils ont été utilisés jadis mais les climats pluvieux de la région notamment torrentielle, au fil des années passées, ont favorisé le phénomène de lessivage leur percolation et leur déplacement ailleurs. (**Calvet et al., 2005**).

De plus étant donné que beaucoup d'années ont passé depuis leur interdiction (**OMS**) et l'arrêt donc de leur utilisation, ont peut supposer aussi que les concentrations des pesticides organochlorés soient en quantité infinitésimales et non décelables par le seuil de détection de notre CPG/SM.

Conclusion

Conclusion :

Les pesticides organochlorés d'origine anthropique résistent à la dégradation naturelle, chimique et biologique dans les sols et constituent de nos jours un sérieux problème aussi bien environnemental que de santé publique.

Les deux sites choisis pour notre étude sont considérés comme étant les plus importants du point de vue superficie et production agricoles.

Au cours de notre travail, dans le but d'évaluer le degré de la contamination par les pesticides organochlorés des sols agricoles, une méthodologie allant de la collecte de six échantillons, on passant par des caractérisations physico-chimiques jusqu'à l'extraction et le dosage par CPG/SM a été appliquée.

Les échantillons des sols analysés s'avèrent de même nature limoneuse au sein des deux sites.

Les résultats auxquels nous avons abouti nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

L'étude des paramètres physico-chimiques a montré que le pH des deux sites varie de 8,07 à 7,72.

Le pourcentage de matière organique oscille entre 1,57% de premier site et 1,48% pour deuxième site.

La capacité d'échange cationique a révélé entre 11,91meq/100g sol de site 1 et 12,33meq/100g sol de site 2.

Le calcaire totale a montré une variation entre 13,34% dans le site 1 et 1,86% pour le site 2.

La technique d'analyse des pesticides organochlorés en CPG/SM montre une absence totale des pesticides recherchés dans les sols agricoles. Nous pouvons ainsi déduire, en comparaison avec les autres pays développés, que nous n'avons pas une agriculture intensive.

En outre cela n'exclut pas totalement une probable pollution que nos techniques analytiques, aussi bien d'extraction que de détection, n'ont pas éventuellement décelé.

Il serait utile à titre préventif de faire l'analyse des POC au niveau des sols, pour savoir s'il n'y a pas de risque sanitaire en les utilisant pour des cultures agricoles destinées à une consommation alimentaire.

*Références
bibliographiques*

A

ADS Maroc., 2005. Inventaire des polluants organiques persistants (POPs) au niveau national, 13p.

Afnor., 1994. Qualité des sols-Recueil des normes Françaises, 3^{ème} édition. Afnor, Paris, 534p.

Afnor., 1998. Qualité des sols, Afnor Ed, vol 1,565p.

Albanis T-A., Hela D-G., Sakellarides T-M., Konstantinou, surveillances d'I-K., 1998. Dosage les résidus des pesticides et de leurs métabolites dans les eaux de surface et souterraines d'Imanithia (N. Grèce) par la chromatographie en phase gazeuse *J Chromatogr*, pp 59-71

Alian V., et Alian B., 2007. Toxicologie, édition TEC et DOC, édition médical international, paris, 598p.

ANRH. Agence Nationale des Ressources Hydrique de la wilaya de Jijel.

Asian J., 2011. Studies on the compounds and its antifungal potentiality of fungi isolated from
Aubetot J-N., Barbier J-M., Carpentier A., Gril J-J., Guichard I., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz M., 2005. Pesticide, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limite leurs impacts environnementaux. Rapport d'expertise scientifique collective. INRA et cemagref, France, 64p.

B

Balesdent J., 1996. Un point sur l'évolution du déficit en matière organique des sols Français en France, étude et gestion des sols, vol3, pp 245-260.

Barbosa A-E., Hvutved J., 1999. Contamination des eaux souterraines : une situation particulière dans les villes des pays en développement. Urbain FIFI Laboratoire de qualité de l'eau et de l'environnement (LAQUE), Université Quisqueya, Port-au-Prince, Haïti.

Barriuso E., Calvet R., Schiavon M., Soulas G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformation et dissipation. Etude Gestion Sols, 281p.

Benhamdi F., 2008. Etude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole, Mémoire de magistères chimie de l'eau, dessalement et environnement, Université du Colonel Hadj Lakhdar- Batna, 2007-2008, 60p.

Bodénan F., Garrido F., 2005. Devenir des dioxines dans les sols-analyse critique des données bibliographiques, France, 40p.

Boucheseiche C., Cremille E., Pelte T., Pojer K., 2002. Pollution toxique et écotoxicologique : notions de base. Guide technique N°7. Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse, Montpellier (France).

Bouchonnet J-L., Romero G-R., Garrido F-A., 2009. Determination of pesticide transformation products : A review of extraction and detection methods. Journal of chromatography A, pp 6767-6788.

Boul H-L., 1995. DDT residues in the environment –a review with a New Zealand perspective. New Zealand journal of agricultural research pp : 38, 257-277.

Boulaine J., 1989. Histoire des pédologues et de la science des sols. Institut national de la recherche agronomique, Paris.

Brignon J-M, Gouzy A. 2007. Dieldrine. I N E R I S - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 13p.



Calvet R., 2000. Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1. Edition France Agricole, Paris (France), pp 83-90.

Calvet R., 2003. Sol : propriétés et fonction, édition France agricole, Paris, 456p.

Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y., 2005. Les pesticides dans le sol : Conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole, 637 p.

Calvet R., Terce M., Arvieu J-C., 1980. Mise au point bibliographique: adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants: 4-Consequences des phénomènes d'adsorption. Annales Agronomiques pp 31, 385-411.

Canada H., 2008. Risk management scope for D4, D5 and D6, Canada, 9p.

Chahin A., 2010. Bioindicateurs métaboliques de l'exposition de ruminants laitiers aux HAP, Nancy-université, 10p.

Chassin P., Baize D., Cambier P-H., Sterckeman T., 1996. Les éléments traces métalliques et la qualité des sols : impact à moyen et à long terme. Forum « le sol un patrimoine menacé», Paris, pp 297-303.

Clément M., Françoise P., 2003. L'analyse chimique des sols : méthodes choisies. Ed, France, 380p.

Convention de Stockholm. , 2001. Les polluants organiques persistants ,annexe c p30

Crosinier J., 1999. Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales, influence du compartiment microbien et des alternances de dessiccation/réhumectation sur le transfert du zinc dans la zone non saturée du sol. Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard – Lyon I (France).

Crowe A-S., Smith J-E., Spencer S., 2002. DDT and Dieldrin assessment and monitorin.

D

Devillers J., Bintein S., and Domine D., 1997. Modelling the environmental fate of atrazine. SAR and QSAR in Environmental Research pp : 6, 63-79.

Djigal D., 2003. Interactions entre la communauté microbienne du sol (bactéries et champignons mycorhiziens) et les nematodes bactéricivores: effet sur la nutrition minérale et la croissance de différentes plantes, thèse de doctorat, univesité Cheikh Ana Diop de Dakar, 12 p.

DSA. Direction de Service Agricole, wilaya de Jijel

Duchaufour P., 1995. Pédologie, Masson, Paris.

Duchaufour P., 2001. Introduction à la science du sol : sol, végétation, environnement, 6^{ème} édition de l'abrégé de pédologie, Dunod, Paris, 450p.

E

El Arfaoui Benaomar A., 2010. Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires .Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne Chimie de l'environnement, p23

El Bakouri, H., 2006. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles, 10p.

Eshighi M-B., 1995. Décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes. Thèse de Doctorat, Université de Nancy1 (France).

F

Fournier J., 1988. Chimie des pesticides. Ed Cultures et Techniques. Nantes, 334 p.

Frontier S., Pichod V., (1995). Ecosystemes. Structure, fonctionnement, évolution. 2^{ème} édition, Masson, Paris, 447 p.

G

Gabet S., 2004. Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique, Thèse de doctorat, 9 juillet 2004, Université de Limoges.

Gendrault S., 2004. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de Doctorat. Institut national des sciences appliquées de Lyon (France).

Girard M-C., Walter C., Rémy J-C., Berthelin J., Morel J-L., 2005. Sols et environnement, DUNDO, Paris ,409p.

Gobat JM., Aragno M., Matmhy w., 2003. Le sol vivant, presse polytechnique et universitaire romandes, Lausanne, paris p 11

Gong Z-M., Tao S., Dawson R., Cui Y-H., Cao J., Liu W-X., Li B-G., Shen W-R., Qing

Gourlay C., 2004. Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropique, Paris, 20p.

Grant I-F.,2002. Les transformations dans le sol, In methode de suivi écologique pour évaluer les effets des pesticides dans les tropiques. The University of Greenwich, 12p.

H

Habila S., 2008. Etude de l'impact du barrage Beni Haroun sur l'environnement : effets écotoxicologique, Mémoire de magistère en écotoxicologie, Université de Jijel, 2007-2008, 134p.

Hamada N., 2007. Plan d'action national de la Tunisie pour la mise en œuvre de la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants, 12p.

HCH by microorganisms. Biodegradation pp : 16, 363-392

Heberer T., Dünbier U., 1999. DDT metabolite bis(chlorophenyl) acetic acid: the neglected environmental contaminant. Environmental Science and Technology, pp : 33, 2346-2351.

Hubert F., 2009. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique, thèse de doctorat, université de Poitiers,

I

International Uniform Chemical Information Database (IUCLID), 2002. 2,4-Dichlorophenol sodium salt, data set. The Dow Chemical Company, 07/08/2006.

J

Jamagne M., 1967. Bases et techniques d'une cartographie des sols. Ann, Agron, Paris.

Jeannot R., Lemièrre B., Chiron S., Augustin F., Darmendrail D., 2000. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, France.

Jourdain M-L., Charissou A-M., 2007. Devenir des polluants organiques persistants dans les sols lors de la biodégradation naturelle et après biotraitements, Record, Paris.

Juc L., 2008. Etude des risques liés à l'utilisation des pesticides organochlorés et impact sur l'environnement et la santé humaine, thèse de doctorat, institut de génie de l'environnement, université Claude Bernard Lyon1, 32p.

Juc L., Stratulat T-G., Bouvet Y., Ungureanu D., Volneanschi A., (2007). Quelques aspects de la pollution des sols en République de Moldova. Mediul Ambient pp : 1, 9-17.

K

Kammerer M., Lebizec B., 2009. Les dangers chimiques liés aux denrées alimentaires, polycopié d'enseignement ENVN, UV75, 4, 50 p.

Kankou M-O-S., 2004. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie-Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse Doctorat. Université de Limoges, France.

Kidouche H., Malouti Z., 1991. Etude géologique et géochimique de l'indice polymétallique à (Pb ZN Cu Fe Ba) de Tizi- Jijel-Algérie. Mémoire d'ingénieur. Univ des sciences et de technologie, Houari Boumediene, Alger, Algérie, 191 P.

L

Lemanceau P. et Heulin T., 1998. La rhizosphère. In : Sol : interface fragile. Paris, Inra, pp 93-106.

Leone A-D., Amato S., Falconer R-L., 2001. Emission of chiral organochlorine pesticides from agricultural soils in the Cornbelt region of the United States. Environ. Sci. Technol, pp: 35, 4592-4596.

M

Mathieu C, Piethains F., 1998. Analyse chimique des sols : édition tec et Doc Lavoisier, 387p.

Mawussi G., 2008. Bilan environnemental de l'utilisation de pesticides organochlorés dans les cultures de coton, café et cacao au Togo et recherche d'alternatives par l'évaluation du insecticide d'extraits de plantes locales contre le scolyte du café (*Hypothenemus hampei* Ferrari), thèse de doctorat, institut National Polytechnique, université de Toulouse, pp : 40, 27-28.

Mérian E., 1991. Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance. Wiley-VCH, Weinheim (Allemagne).

Migrain I., Green G-A., Monteil H., 1993. Degradation of atrazine in laboratory microcosmisolation and identification of the biodegrading bacteria. Environmental Toxicological and Chemistry, pp : 12, 1627-1637.

Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement ,2006. Plan National de mise en œuvre (PNM) ALGERIE – Convention de Stockholm,pp35-36

Monnier G., Stengel P., 1982. Structure et état physique du sol, techniques agricoles, pp 1140-1141.

N

Noumeur S-R., 2008. Biodégradation du 2,4-dichlorophénol par le microbiote tellurique de la région de Hamla (Batna), université Mentouri Constantine, 18p.

O

OBEPAB. Organisation Béninoise Pour la Promotion de l'Agriculture Biologique., 2006. Identification des problèmes sanitaires et environnementaux liés aux POPs, Bénin, 19p

OMS. 1982. DDT et dérivés, Critères d'hygiène de l'environnement no 9, OMS, Genève, 209 p.

ONM. Office Nationale de la Météorologie : station météo de Jijel aéroport.

P

Philips T., Seech, A-G., Lee H., Trevors, J-T., (2005). Biodegradation of hexachlorohexane.

Pichard A., Bisson M., Bureau J., Hulot C., Lacroix G., Lefevre J-P, Mandin C., Strub M-P., 2005. Lindane. I N E R I S - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 58p.

R

Ramade F., 2003. Elément d'écologie fondamentale, 3^{ème} édition, Dunod, Paris, 688p.

Ramade R., 2000. Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ediscience international. Paris, pp 58-365.

Ritter L., Solomon K-R., Forget J., 2009. Le programme international sur la sécurité des substances chimiques (PISSC), 11p.

Robert M., 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Masson, Paris, 241p.

Roula M., 2009. Evaluation du risque de contamination "des légumes par les pesticides. Mémoire de magister, Université de Jijel, Laboratoire pharmacologie et phytochimie.

Rychen G., Ducoulombier C-C., Grova N., Jurjanz S., Feidt C., 2005. Modalités et risques de transfert des polluants organiques persistants vers le lait. INRA prod. Anim, 18, 5p.

S

SAFE S; 1984. Critical Review in Toxicology, polychlorinated biphenyls (PCBs), and polybromated Biphenyl (PBBs): biochemistry, toxicology, and mechanism of cation, pp 319-369.

Scheyer A., 2004. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie. Thèse de Doctorat. Université de Louis Pasteur de Strasbourg, France.

Senesi N., 1993. Organic pollutant Migration in soil as Affected by soil. Migration an fate of pollutants in soils and subsoils .H. Petruzzelli.

Skoog D-A., Holler F-D., Nieman T-A., 1998. Principles of instrumental analysis. 5th edition, Sounders College Publishing.

Soltner D., 1987. Les bases de la production végétale, Tome 1 : le sol. Coll. Sciences et techniques agricoles, 15^{ème} édition, 463 p.

Soulaymani Bencheikh R., 2010. Toxicologie Maroc ; les pesticides, définition, classification, données de toxicovigilance, Centre Anti Poison du Maroc, pp : 3, 10,61.

Spark K-M., Swift R-S., (2002). Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. The science of the total environment pp : 298, 147-16.

Sposito G., 1989. The chemistry of soils. 1st ed oxford : oxford university press, New York.

Steinberger J., 2006. Les Polluants Persistants Organiques: une pollution qui nous ressemble Travail pour le cours Economie Ecologique enseigné par les Professeurs Jacques Grinevald et Rolf Steppacher à l'IUED, Genève, 13p.

Stengel P., 1990. Caractérisation de l'état structural du sol, objectifs et méthodes. In la structure du sol et son évolution, les colloques INRA, vol 53, INRA, Paris, sur les eaux, Burlington/Saskatoon, Collection de l'INRE n° 02-007, 71p.

T

Tarita, A., 1998. Distribution des substances organo-halogénés et des métaux lourds dans les sols de la République de Moldova. Thèse. Chisinau.

Thompson A-R., Edwards C-A., Edwards M-J., Beyon K-I., 1970. Movement of dieldrin through soils. II. In sloping troughs and soil columns. Pesticide Science 1,174p.

U

UNEP ; 2006. Rapport du Comité d'étude des polluants organiques persistants sur les travaux de sa deuxième réunion Additif descriptif des risques présentés par l'hexabromobiphényle.

W

Weinberg J., 2008. Un guide Un guide pour les ONG sur les Polluants Organiques Persistants (POPs) Un Cadre d'Action pour Protéger la Santé Humaine et l'Environnement des Polluants Organiques persistants, 9p.

Wu W-Z., Xu Y., Schramm K-M., Kettrup A., 1997. Study of sorption, biodegradation and isomerisation of HCH in stimulated sediment/water system. Chemosphere pp : 35, 1887-1894.

Annexes

Annexe I

Tableau: Liste des pesticides POPs avec quelques propriétés physico-chimiques et toxicologiques

Pesticide	Nom commercial	Solubilité mg/l (Eau)	T _{1/2} (jour)	Koc ml/g	Pression de vapeur mm Hg	(DL50) (mg/kg)	DJA mg/Kg/jour
DDT	Gesarol, Guesarol, Neocid	0.0055	2000	2x10 ⁶	1.9x10 ⁻⁷	200-300	0,02
Aldrine	Octanene, NHDN, Aldrex, Aldrite, Aldrasol	0.027	365	5000	6.6x10 ⁻⁶	40	0,0001
Dieldrine	Octalox	0.2	1000	12000	3x10 ⁻⁶	46	0,0001
Endrine	Endrex, Hexadri	0.23	4300	10000	2x10 ⁻⁷	7,5-17,5	0,0002
Heptachlore	Drinox, Heptagran, Heptamul, Heptox	0.056	250	24000	4x10 ⁻⁶	147-220	0,0001
Toxaphene	-	3	9	100000	4x10 ⁻⁴	80-90	ND
Mirex	Dechlorane	7x10 ⁻⁷	3000	1x10 ⁶	8x10 ⁻⁵	125	ND
HCH (lindane)	Isotox, Lindane Topicarie	7	400	1100	3.31x10 ⁻⁵	88-270	0,008
Chlordane	Octa-Klor	0.06	350	20000	1x10 ⁻⁷	133-649	ND

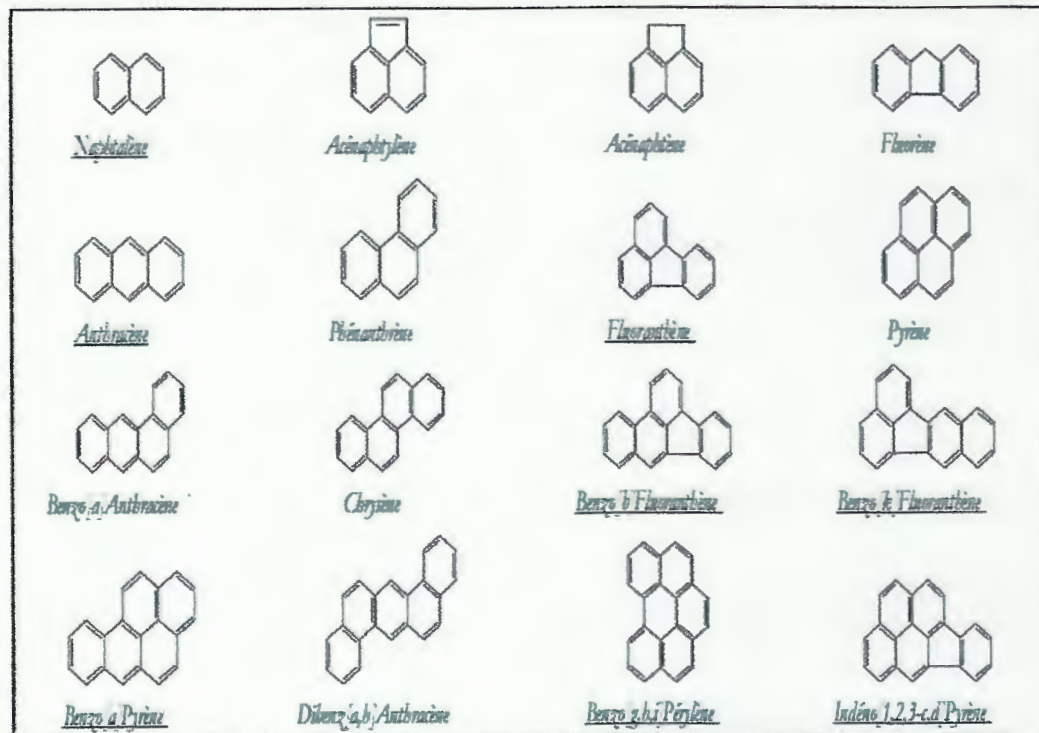
Tableau: Liste des 16 HAPs (d'après USEPA)

Tableau : Demi-vies des HAPs par biodégradation dans le sol (INERIS, 2005)

Nom	Sols Milieu	Sols Milieu
	Aérobie	Anaérobie
Domaine de variation (jours)		
Naphtalène	0,21-766	25-258
Acénaphthylène	42,5-60	170-240
Acénaphthène	0,30-102	33-408
Fluorène	2-71	34-240
Phénanthrène	0,61-5475	2,6-800
Anthracène	2,72-2920	38,5-1840
Fluoranthène	44-6205	560-1760
Pyrène	3-6570	15,8-7600
Benzo(a) Anthracène	4-7220	270-2720
Chrysène	5,5-1900	180-4000
Benzo(b) Fluoranthène	113-9855	228-2120
Benzo(k) Fluoranthène	132-3175	1440-2440
Benzo(a)pyrène	2-9490	1444-3760
Dibenzo(ah) Anthracène	18-12940	3640-8560
Benzo(ghi) Pérylène	340-9125	2360-2600
Indéno(123cd) Pyrène	224-3130	2400-2920

Annexe II**La préparation des solutions :****La capacité d'échange cationique**

- **Solution d'oxalate d'ammonium :**

5.076g d'oxalate d'ammonium dans une fiole d'un litre puis porter le volume à 1 litre.

- **Solution de sol :**

Ajouter à 5g du sol 0.75g de CaCO_3 et 50ml de la solution d'oxalate d'ammonium. Agiter pendant 3heures puis laisser reposer 12à16 heures dans un réfrigérant.

- **Solution d'acide borique :**

40g d'acide borique dans une fiole de 1 litre puis porter le volume à 1 litre.

- **Solution de NaOH :**

Dissoudre 39.6g de NaOH dans une fiole de 1litre puis porter le volume à 1 litre.

- **Indicateur de Tachiro :**

0.01g de rouge diméthyle et 10ml d'éthanol 95%.

- **Solution d'acide sulfurique :**

2.45ml d'acide sulfurique dans une fiole de 1 litre puis porter le volume à 1 lire.

La matière organique

- **Solution de dichromates de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:**

Dissoudre 49,04g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans l'eau distillée et porter le volume à 1 litre

- **Solution de H_2SO_4 :**

1.4 ml H_2SO_4 concentré (95%) plus 100 ml d'eau distillée

- **Solution de sel de Mohr :**

Dissoudre 19,6g de sel de Mohr dans la solution de H_2SO_4

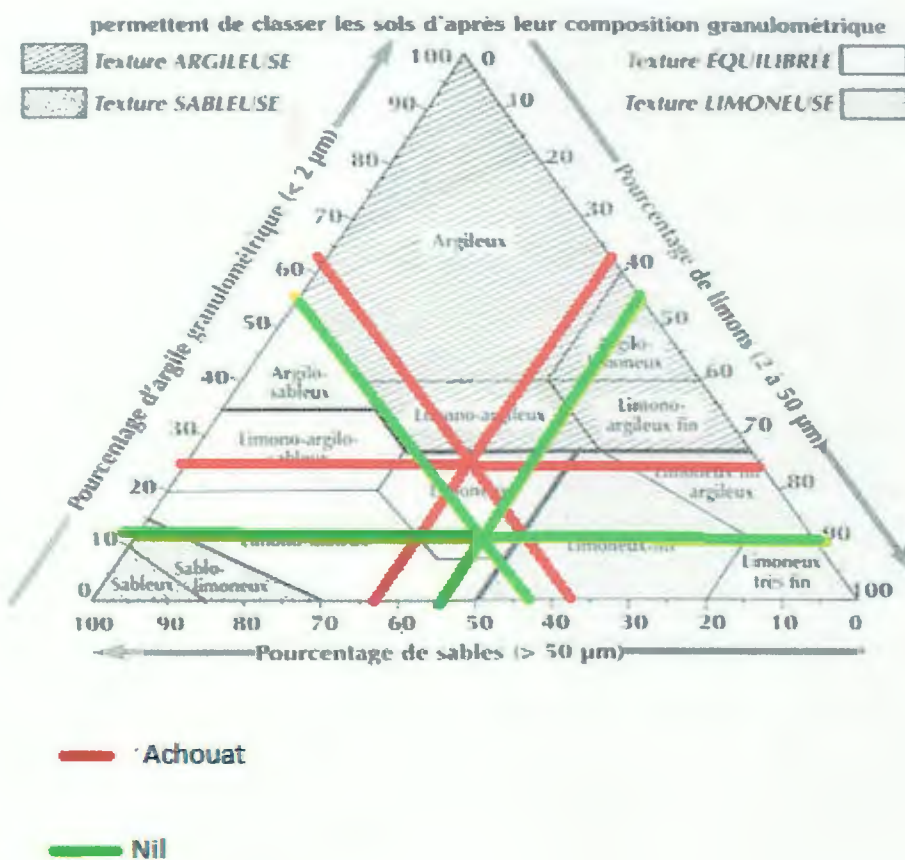


Figure : Textures des sols étudiés

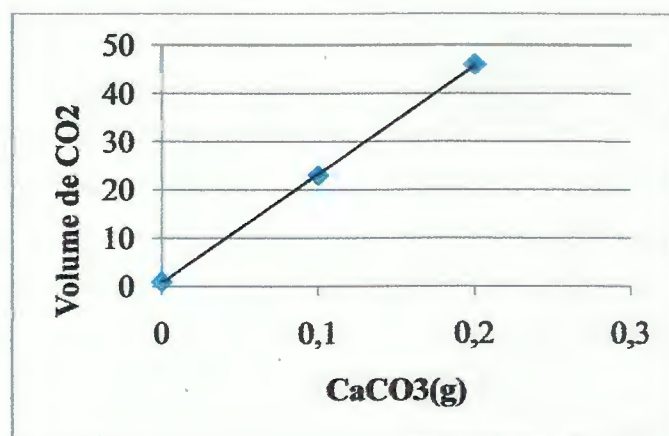
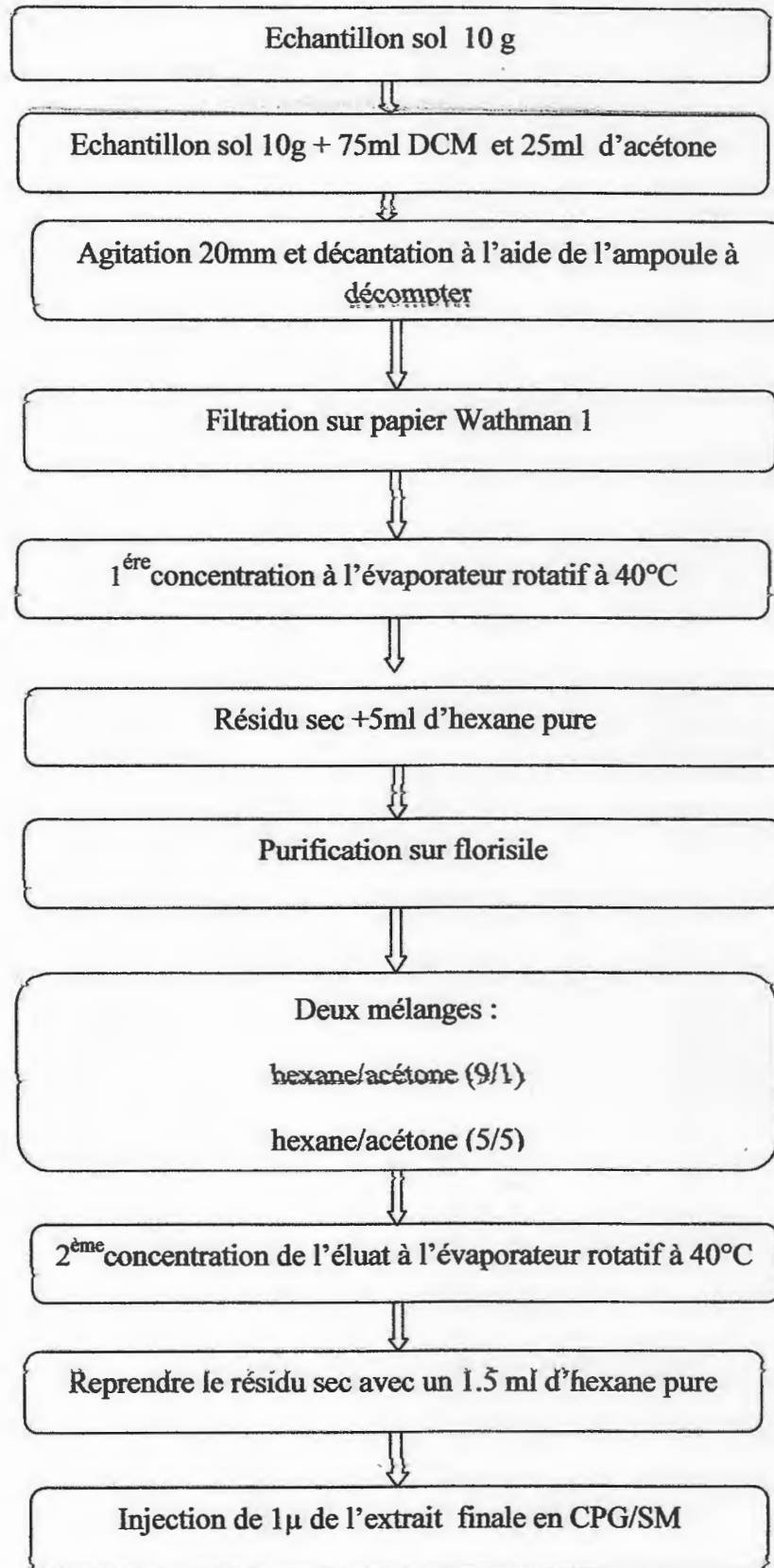


Figure : Courbe d'étalonnage de calcaire total



Protocole d'extraction des organochlorés par CPG/SM (Mawussi, 2008)

Annexes III

L'analyse statistique des paramètres physico-chimiques du sol (pH, MO, Calcaire total, CEC)

pH Achouat:

One-Way ANOVA on columns selected between Col (A) -> Col(C):

Data	Mean	Variance	N
A	7,95333	0,00253	3
B	8,11333	0,00303	3
C	8,17333	0,00463	3

F = 11,41176

p = 0,00902 At the 0,05 level, the means are significantly different.

pH Nil:

One-Way ANOVA on columns selected between Col(A) -> Col(C):

Data	Mean	Variance	N
A	7,75333	9,33333E-4	3
B	7,82	0,0031	3
C	7,36667	0,00373	3

F = 69,42489

p = 7,10723E-5 At the 0,05 level, the means are significantly different.

Student:

Independent t-Test on Data1 col(Achouat) and col(Le nil):

Data	Mean	Variance	N
Achouat	8,07667	0,01523	3
Le nil	7,72	0,0756	3

$$t = -2,04975$$

$p = 0,10972$.At the 0,05 level, the two means are NOT significantly different.

Calcaire total Achouat:

One-Way ANOVA on columns selected between Col(A) -> Col(C):

Data	Mean	Variance	N
------	------	----------	---

A	13,01	0,0343	3
---	-------	--------	---

B	13,82	0,04213	3
---	-------	---------	---

C	14,19	0,1963	3
---	-------	--------	---

$$F = 12,05219$$

$p = 0,00792$.At the 0,05 level, the means are significantly different.

Calcaire total Nil:

One-Way ANOVA on columns selected between Col (A) -> Col(C):

Data	Mean	Variance	N
------	------	----------	---

A	1,86	0,0193	3
---	------	--------	---

B	1,98	0,0313	3
---	------	--------	---

C	1,763	0,03103	3
---	-------	---------	---

$$F = 1,2989$$

$p = 0,33985$.the 0, 05 level, the means are NOT significantly different.

Student:

Independent t-Test on Data1 col(Achouat) and col(Le nil)

Data	Mean	Variance	N
------	------	----------	---

Achouat	13,3433	0,5457	3
---------	---------	--------	---

Le nil	1,86	0,01	3
--------	------	------	---

$t = -26,68059$

$p = 1,17304E-5$. At the 0,05 level, the two means are significantly different.

MO% Achouat:

One-Way ANOVA on columns selected between Col (A) -> Col(C):

<i>Data</i>	<i>Mean</i>	<i>Variance</i>	<i>N</i>
-------------	-------------	-----------------	----------

<i>A</i>	<i>1,65333</i>	<i>0,04493</i>	<i>3</i>
----------	----------------	----------------	----------

<i>B</i>	<i>1,47667</i>	<i>0,07343</i>	<i>3</i>
----------	----------------	----------------	----------

<i>C</i>	<i>1,55333</i>	<i>0,04413</i>	<i>3</i>
----------	----------------	----------------	----------

$F = 0,43467$

$p = 0,66636$.At the 0,05 level, the means are NOT significantly different

MO% Nil:

One-Way ANOVA on columns selected between Col(A) -> Col(C):

<i>Data</i>	<i>Mean</i>	<i>Variance</i>	<i>N</i>
-------------	-------------	-----------------	----------

<i>A</i>	<i>1,44333</i>	<i>0,10243</i>	<i>3</i>
----------	----------------	----------------	----------

<i>B</i>	<i>1,75333</i>	<i>0,06493</i>	<i>3</i>
----------	----------------	----------------	----------

<i>C</i>	<i>1,26333</i>	<i>0,01843</i>	<i>3</i>
----------	----------------	----------------	----------

$F = 2,97578$

$p = 0,12653$.At the 0,05 level, the means are NOT significantly different

Student:

[25/06/2012 23:54 "/Data1" (2456103)]

Independent t-Test on Data1 col(Achouat) and col(Le nil):

<i>Data</i>	<i>Mean</i>	<i>Variance</i>	<i>N</i>
-------------	-------------	-----------------	----------

<i>Achouat</i>	<i>1,57</i>	<i>0,0057</i>	<i>3</i>
----------------	-------------	---------------	----------

Le nil	1,48333	0,06143	3
--------	---------	---------	---

$$t = -0,57935$$

$p = 0,59341$.At the 0,05 level, the two means are NOT significantly different.

CEC student:

Independent t-Test on Data1 col (Achouat) and col (Le nil):

Data	Mean	Variance	N
------	------	----------	---

Achouat	11,91667	0,39583	3
---------	----------	---------	---

Le nil	12,33333	0,08333	3
--------	----------	---------	---

$$t = 1,04257$$

$p = 0,35601$. At the 0, 05 level, the two means are NOT significantly different.

Annexes IV

D:\DATA\PFPE 2012\massika roula PFE\pesticides legumes\sol 1 ech 1.qgd



Figure 01 : Station 1 Achouat

D:\DATA\PFPE 2012\massika roula PFE\pesticides legumes\sol 1 ech 2.qgd

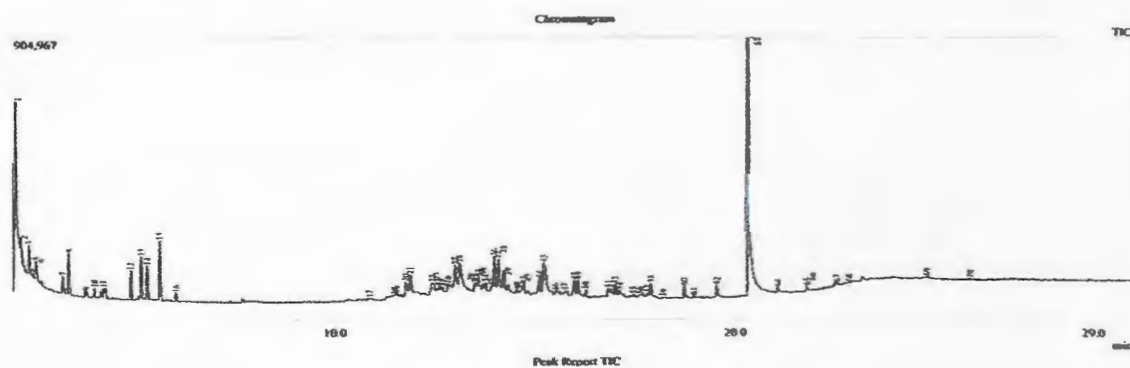


Figure 02 : Station 2 Achouat

D:\DATA\PFPE 2012\massika roula PFE\pesticides legumes\sol 1 ech 3.qgd

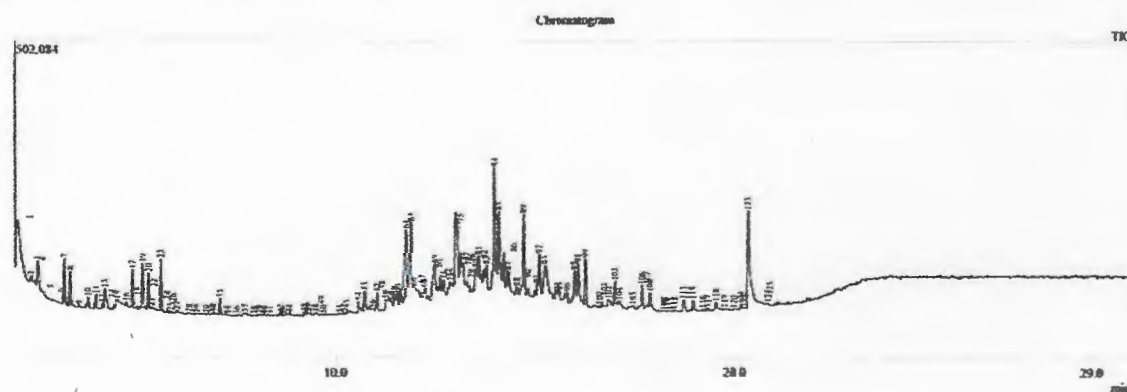


Figure 03 : Station 3 Achouat

D:\DATA\PFPE 2012\massika roula PFE\pesticides legumes\sol 2 ech 1.qgd

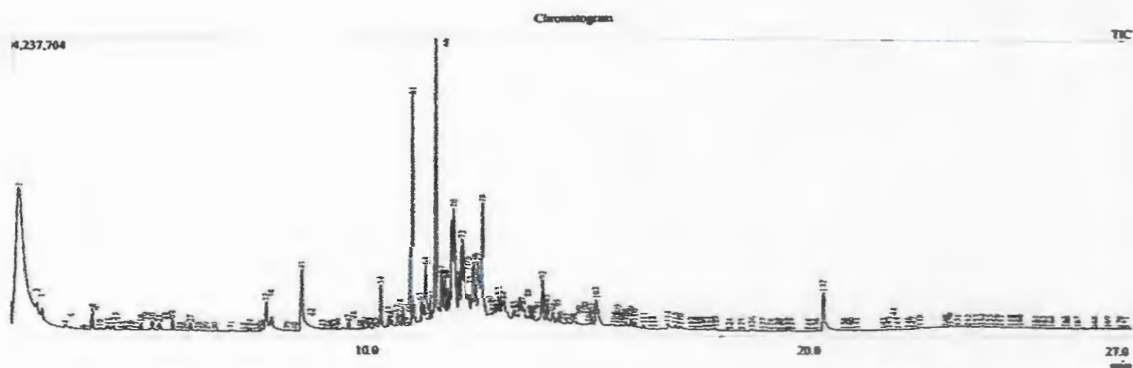


Figure 04 : Station 1 Nil

D:\DATA\PFPE 2012\massika roula PFE\pesticides legumes\sol 2 ech 2.qgd

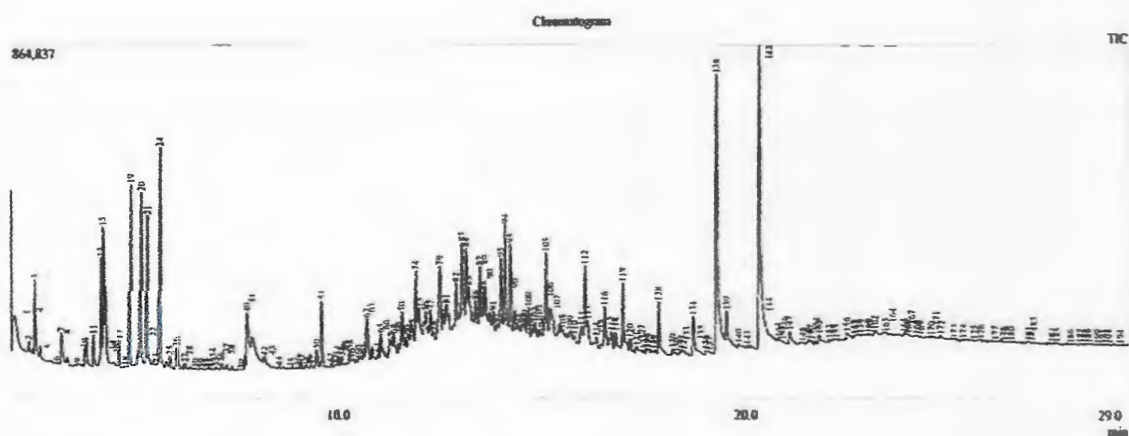


Figure 05 : Station 2 Nil

D:\DATA\PFPE 2012\massika roula PFE\pesticides legumes\sol 2 ech 3.qgd

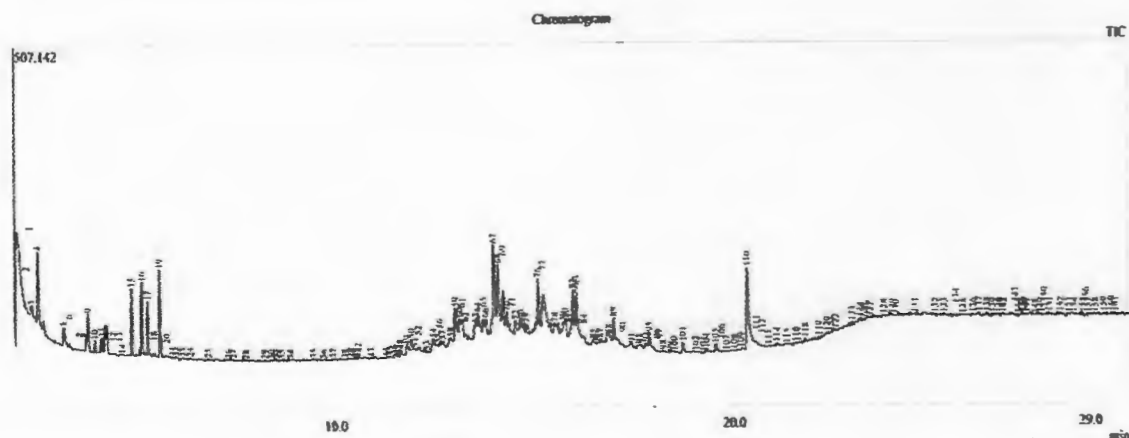


Figure 06 : Station 3 Nil

Réalisé par :

- * Boukercha Souâd
- * Benchaabane Wahiba

Jury :

- President :** Mr Younssi S
Examinatrice : M^{lle} Habila
Encadreur : Mme Roula M

Thème

Recherche des polluants organiques persistants dans les sols agricoles.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier les risques de contamination du sol agricole par les POPs, notamment les pesticides organochlorés, au sein de deux sites de la wilaya de Jijel : le Nil et l'Achouat. Pour ce faire, six échantillons de sol ont été prélevés, au niveau des serres, au mois d'avril; les échantillons des sols agricoles ont fait l'objet d'analyses physico-chimiques à savoir pH, MO, CEC et calcaire totale, suivi d'une analyse qualitative des pesticides organochlorés en vue de déterminer la présence des résidus de pesticides dans les sols en appliquant une méthode d'extraction solide-liquide à l'aide de solvants. Les analyses des RP ont été réalisées par CPG/SM. Les résultats obtenus montrent dans l'ensemble des prélèvements une absence de contamination des sols agricoles par les pesticides organochlorés ; par contre il est à noter la présence d'autres micropolluants tels que des composés chimiques susceptibles d'être des constituants des pesticides. Nous concluons que nous n'avons pas une pollution prononcée en ce qui concerne les pesticides organochlorés recherchés et que notre agriculture est relativement saine en comparaison avec celle des autres pays.

Mots clés : POPs, pesticides organochlorés, pollution, sol agricole, extraction, CPG/SM

Abstract

This work has for purpose the study of the risk of contamination of agricultural ground by the POPs, in particular the organochlorine pesticides, in two sites at Jijel : Nil and Achouat .To do this, six samples of ground have been extracted from green houses on April; The agricultural grounds samples have been the object of physical and chemical analysis like pH, OM ,CEC and total calcareous, followed by qualitative analysis of organochlorine pesticide for determine the presence of pesticides residue in the grounds, using the solid -liquid extraction with solvents. The analysis of PR has been realised by GC/ SM. The results shows an absence of contamination of the agricultural grounds by organochlorine pesticides; however, an others micropoluenants as chemical compounds susceptible to be components of pesticides. Finally; we conclude that we don't have a pronounced pollution of organochlorine pesticides, and that our agriculture is pure in comparaison with the others countries.

Key words: POPs; organochlorine pesticides, pollution, agricultural ground, extraction, GC/ SM.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة أخطار تلوث التربة الزراعية بالمبيدات العضوية الغير قابلة للتحلل، بالتحديد المركبات الكلور وعضوية في موقعين بولاية جيجل النيل و أشواط، لهذا السبب تم و أخذ 6 عينات من التربة، على مستوى بيوت بلاستيكية في شهر أفريل .
عينات التربة حلت بطرق فيزيوكيميائية مثل درجة الحموضة، المادة العضوية، قدرة التبادل الكاتيوني، الكلس، مصحوب بتحليل نوعي للمبيدات العضوية بهدف الكشف عن ترسبات لهذه المبيدات في التربة، باستعمال طريقة الاستخلاص صلب-سائل عن طريق المذيبات، و التي أجريت بواسطة CPG/ SM .
النتائج المتحصل عليها أثبتت أن التربة خالية من الملوثات الكلور وعضوية، لكن لوحظ وجود بعض الملوثات من المحتمل أن تكون من مكونات المبيدات .
نستنتج عدم تلوث التربة بالمبيدات الكلور وعضوية و أن زراعتنا نقية مقارنة بالبلدان الأخرى.